



**Paula Marisa Neves
Soares Cardoso**

**Reciclagem e valorização de subprodutos de
natureza argilosa**



**Paula Marisa Neves
Soares Cardoso**

**Reciclagem e valorização de subprodutos de
natureza argilosa**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Gestão Ambiental, Materiais e Valorização de Resíduos, realizada sob a orientação científica do Dr. João António Labrincha, Professor Associado com agregação, do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro e co-orientação do Dr. Victor Miguel Ferreira, Prof. Auxiliar do Departamento de Engenharia Civil da Universidade de Aveiro.



O júri

Presidente

Prof. Doutor João António Labrincha Batista
professor associado com agregação da Universidade de Aveiro (orientador)

Vogais

Prof. Doutor Amândio Luís Sanches Yrache Teixeira Pinto
professor auxiliar da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro (arguente)

Prof. Doutora Ana Paula Duarte Gomes
professora auxiliar da Universidade de Aveiro



Palavras-chave

Resíduos industriais, subprodutos, reutilização, valorização, reciclagem, prensagem, extrusão, activação alcalina, geopolímero.

Resumo

A necessidade de encontrar soluções para os subprodutos e resíduos industriais é cada vez mais um factor preponderante na gestão das próprias empresas. De facto, a reutilização/valorização de resíduos tem vindo a tornar-se um factor fundamental de competitividade para as empresas modernas. Além disso, reveste-se de grande importância do ponto de vista ambiental, uma vez que os resíduos substituirão parte dos recursos naturais até agora utilizados.

Este trabalho teve como principal objectivo o estudo de processos de reutilização/valorização de subprodutos gerados no processo de fabricação de argila expandida, quer por incorporação numa matriz de barro vermelho quer na elaboração de monólitos inorgânicos endurecidos por activação alcalina. Ainda que considerados inertes, geram-se quantidades consideráveis ($3655\text{m}^3/\text{dia}$), sem expressiva valorização em curso.

Procedeu-se, inicialmente, à caracterização dos subprodutos, sendo estes: (i) rejeitados (agregados expandidos, ou por expandir, não conformes, por possuírem excessiva densidade ou tamanho); (ii) pós de aspiração recolhidos nos sistemas de despoeiramento (filtros); (iii) pós finos de crivagem; e (iv) fracção 0/3mm (granulometria pouco comercializável). A pasta de barro vermelho (produto padrão) foi também caracterizada.

Optimizaram-se as condições de mistura e processamento, tendo sido testadas diferentes técnicas de conformação (extrusão e prensagem a seco). Avaliaram-se depois os parâmetros tecnológicos comuns para este tipo de materiais.

Atendendo à natureza alumino-silicatada dos sub-produtos e ao facto de terem sofrido tratamento térmico, testou-se o processo de activação alcalina, com hidróxido de sódio, para obter corpos endurecidos com suficiente resistência mecânica para perspectivar uso em produtos para a construção civil.

Estudaram-se detalhadamente as variáveis operativas determinantes: formulação, mistura, compactação e cura.

Qualquer uma das soluções se revelou adequada para o escoamento dos materiais. O carácter inovador do processo de geopolimerização exige a realização de estudos mais aprofundados.



Keywords

Industrial residues, by-products, reuse, valorisation, recycle, dry pressing, extrusion, alkaline activation, geopolymer.

Abstract

The need to search for new solutions to recycle industrial by-products and residues is becoming a preponderant factor in the management plans of modern companies. In fact, the reuse and valorisation of wastes is now looked as a competitiveness factor in the global market, in addition to the environmental benefits.

This work describes different ways to recycle the by-products generated in the fabrication of lightweight expanded clay aggregates by their direct incorporation in a common red clay matrix or by producing new inorganic monoliths hardened by alkaline activation. Those by-products consist of (i) fired rejects (non-expanded or over-expanded aggregates); (ii) aspiration powder collected in the de-airing systems (filters); (iii) fired sieved fines; and (iv) 0/3 mm sized expanded particles (fraction with low market value). These materials are all classified as non-hazardous but are produced in high daily amounts ($> 3500 \text{ m}^3$), which means high transportation costs for disposal, since there is no expressive active valorisation.

By-products were firstly characterised, in terms of chemical and mineralogical composition, thermal behaviour and grain size distribution. The red clay matrix (assumed as the standard) was also characterized.

In the incorporation studies, mixture and processing conditions were optimized. Two different shaping techniques (extrusion and dry pressing) were tested.

By knowing that these by-products are mostly constituted by aluminium-silicate phases that were thermally treated while being generated, a new processing route involving alkaline activation (using sodium hydroxide) was studied to generate bodies with enough strength to be applied in civil construction. Main processing stages were studied such as formulation, mixing and cure. Hardened bodies were then characterised in terms of mechanical strength, density and thermal conductivity.

Both valorisation solutions were found to be adequate to consume the by-products, but the geopolymer processing route needs more studies due to its innovative character.

Índice

| | |
|--|-----------|
| Lista de figuras | 3 |
| Lista de tabelas | 5 |
| Lista de abreviaturas | 6 |
| 1 Revisão bibliográfica..... | 9 |
| 1.1 A problemática dos resíduos industriais | 10 |
| 1.2 Agregados leves de argila expandida | 13 |
| 1.3 Processamento cerâmico..... | 16 |
| 1.3.1 Extrusão..... | 16 |
| 1.3.1.1 O equipamento de extrusão | 17 |
| 1.3.1.2 O funcionamento da extrusora de parafuso ou de hélice | 21 |
| 1.3.1.3 A composição e preparação das massas cerâmicas | 25 |
| 1.3.2 Prensagem seca de pós cerâmicos | 27 |
| 1.3.2.1 Sistemas de prensagem..... | 30 |
| 1.3.2.2 Etapas do ciclo de prensagem..... | 31 |
| 1.3.2.3 Caracterização dos sistemas particulados para prensagem | 39 |
| 1.3.2.4 Preparação da massa e aditivos de prensagem..... | 40 |
| 1.4 Produção de geopolímeros..... | 43 |
| 1.4.1 Breve apresentação dos geopolímeros | 43 |
| 1.4.2 Aplicações dos geopolímeros..... | 49 |
| 1.4.3 Materiais Precursores e Activação Alcalina..... | 50 |
| 2 Realização experimental | 53 |
| 2.1 Tratamento das matérias-primas e subprodutos industriais..... | 54 |
| 2.1.1 Argilas | 54 |
| 2.1.2 Areia..... | 54 |
| 2.1.3 Rejeitados de leca..... | 54 |
| 2.1.4 Pó de aspiração e pó de crivagem..... | 54 |
| 2.1.5 Fracção 0/3mm..... | 55 |
| 2.2 Técnicas de caracterização dos materiais | 55 |
| 2.2.1 Caracterização mineralógica | 55 |
| 2.2.2 Análises térmicas..... | 55 |
| 2.2.3 Caracterização química..... | 56 |
| 2.2.4 Caracterização física..... | 56 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 2.2.5 | Caracterização tecnológica..... | 58 |
| 2.2.5.1 | Preparação de amostras..... | 58 |
| 2.2.5.2 | Determinação da retracção linear | 61 |
| 2.2.5.3 | Determinação da resistência mecânica à flexão | 61 |
| 2.2.5.4 | Determinação da absorção de água | 62 |
| 2.2.5.5 | Determinação da densidade aparente..... | 62 |
| 2.2.5.6 | Determinação da condutividade térmica..... | 64 |
| 2.2.5.7 | Caracterização microestrutural das amostras | 64 |
| 2.2.5.8 | Caracterização mineralógica das amostras por difracção de raios-x..... | 64 |
| 3 | Resultados e Discussão | 65 |
| 3.1 | Pasta cerâmica conformada por extrusão, incorporando subprodutos industriais de argila expandida | 66 |
| 3.1.1 | Análise mineralógica..... | 66 |
| 3.1.2 | Análise química | 67 |
| 3.1.3 | Análise granulométrica | 68 |
| 3.1.4 | Limites de Consistência | 68 |
| 3.1.5 | Ensaio após secagem e cozedura da pasta cerâmica (pasta padrão)..... | 70 |
| 3.1.6 | Cor de cozedura e ensaio de eflorescências | 72 |
| 3.2 | Incorporação dos subprodutos de argila expandida numa matriz de barro vermelho e processamento por extrusão | 74 |
| 3.3 | Pastas extrudidas contendo teores superiores de resíduos | 80 |
| 3.4 | Formulações contendo elevada percentagem de resíduos conformados por prensagem..... | 88 |
| 3.5 | Produção de Geopolímeros..... | 97 |
| 4 | Conclusões..... | 107 |
| 5 | Referências bibliográficas | 111 |

Lista de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1.1 – Vista em corte de uma extrusora de pistão. | 17 |
| Figura 1.2 – Vista em corte de uma extrusora em parafuso. | 18 |
| Figura 1.3 – Efeito da passagem da pasta através da placa perfurada à entrada da câmara de vazio. | 20 |
| Figura 1.4 – Tipos de sulcos usados nas camisas dos cilindros das extrusoras de parafuso: a) tipo favo, adequado para a extrusão de argilas plásticas; b) estrias com andamento em espiral ou rectas, adequado para a extrusão de pastas fortemente aderentes; c) estrias na forma de cunha, adequadas para a extrusão de pastas que exijam grandes distâncias entre a periferia da hélice e a camisa [32]. | 23 |
| Figura 1.5 – Variação da pressão ao longo da hélice numa extrusora de parafuso para três pastas argilosas com diferentes plasticidades ($1 > 2 > 3$): a – zona de transporte e início da compactação; b – zona de enchimento da hélice e início da compactação; c- zona de compressão progressiva; d – zona de uniformização da pressão e e – zona de descompensação [34]. | 24 |
| Figura 1.6 – Representação esquemática da prensagem unidireccional. | 30 |
| Figura 1.7- Prensagem unidireccional de matriz móvel: (a_1, a_2) matriz flutuante, (b_1, b_2) matriz com movimento positivo ou de sentido directo. | 30 |
| Figura 1.8 – Fases do ciclo de prensagem unidireccional de pavimentos e revestimentos cerâmicos: a) enchimento da matriz, b) queda do punção superior, c) primeira prensada, d) desaerização, e) prensagem final; f) alívio da força de prensagem e extracção. | 31 |
| Figura 1.9 – Relação entre a fluidez e o tamanho de grânulo. | 32 |
| Figura 1.10 – Malha tridimensional dos geopolímeros (representação simplista) [50]. | 45 |
| Figura 1.11 – Estruturas geopoliméricas consoante o monómero de repetição [50]. | 46 |
| Figura 1.12 – Organização espacial correspondente às estruturas apresentadas, evidenciando as semelhanças com os zeólitos de síntese [50]. | 47 |
| Figura 2.1 – Ciclo de cozedura utilizado. | 59 |
| Figura 3.1 – Diagrama de Plasticidade de Casagrande (segundo Gippini [86]) | 69 |
| Figura 3.2 – Curva Tensão/Deformação. | 70 |
| Figura 3.3 - Retracção na secagem versus temperatura de cozedura | 71 |
| Figura 3.4 - Resistência mecânica à flexão na secagem versus temperatura. | 71 |
| Figura 3.5 - Absorção de água versus temperatura de cozedura. | 72 |
| Figura 3.6 – Retracção Linear Total versus Temperatura de Cozedura de pastas de tijolo contendo ou não resíduos da fabricação de argila expandida, adicionados em excesso à pasta ou em substituição da areia, nas proporções indicadas na Tabela 3.8. | 76 |
| Figura 3.7 – Resistência Mecânica à Flexão versus Temperatura de Cozedura de pastas de tijolo contendo ou não resíduos da fabricação de argila expandida, adicionados em excesso à pasta ou em substituição da areia, nas proporções indicadas na Tabela 3.8. | 77 |
| Figura 3.8 – Absorção de Água versus Temperatura de Cozedura de pastas de tijolo contendo ou não resíduos da fabricação de argila expandida, adicionados em excesso à pasta ou em substituição da areia, nas proporções indicadas na Tabela 3.8. | 78 |

| | |
|--|-----|
| Figura 3.9 - Retração das composições ensaiadas na secagem versus temperatura de cozedura de pastas de tijolo com incorporação de resíduos em percentagens superiores a 30%, nas proporções indicadas na Tabela 3.10..... | 82 |
| Figura 3.10 – Resistência mecânica à flexão das composições ensaiadas na secagem versus temperatura de cozedura de pastas de tijolo com incorporação de resíduos em percentagens superiores a 30%, nas proporções indicadas na Tabela 3.10. | 83 |
| Figura 3.11 – Absorção de água das composições ensaiadas na secagem versus temperatura de cozedura de pastas de tijolo com incorporação de resíduos em percentagens superiores a 30%, nas proporções indicadas na Tabela 3.10..... | 83 |
| Figura 3.12 - Características visuais e texturais das composições (1a 12) versus temperatura de cozedura (1000°C)..... | 85 |
| Figura 3.13 - Retração das composições ensaiadas versus temperatura | 93 |
| Figura 3.14 - Resistência mecânica à flexão das composições ensaiadas versus..... | 94 |
| Figura 3.15 - Absorção de água das composições ensaiadas versus temperatura de cozedura | 94 |
| Figura 3.16– DRX das composições estudadas e das respectivas composições depois do processo de geopolimerização..... | 99 |
| Figura 3.17 – Microfotografias SEM da interface das composições geopolimerizadas – (i) finos (ii) agregados | 100 |
| Figura 3.18– Resultados dos ensaios de Resistência à Compressão das composições geopolimerizadas. | 102 |
| Figura 3.19 – Resultados dos ensaios de Resistência à Flexão das composições geopolimerizadas..... | 103 |
| Figura 3.20 – Análise termodiferencial/termogravimétrica da composição C4..... | 104 |
| Figura 3.21 - Amostras de geopolímeros das composições C3 e C4 com diferentes concentrações de activador. | 105 |
| Figura 3.22 - Difractogramas realizados aos sais recolhidos da superfície das amostras de geopolímero, C3 e C4. | 105 |

Lista de tabelas

| | |
|---|-----|
| Tabela 1.1 – Aditivos empregues industrialmente na prensagem de massas [41]. | 42 |
| Tabela 3.1 – Análise mineralógica por DRX. | 66 |
| Tabela 3.2 – Análise química quantitativa por FRX..... | 67 |
| Tabela 3.3 – Distribuição granulométrica dos materiais..... | 68 |
| Tabela 3.4 - Plasticidade das matérias-primas. | 69 |
| Tabela 3.5 - Resultados obtidos após secagem da pasta de tijolo (padrão)..... | 70 |
| Tabela 3.6 - Resultados obtidos após cozedura da pasta de tijolo (padrão). | 71 |
| Tabela 3.7 - Características de cozedura e manifestação de eflorescências. | 72 |
| Tabela 3.8 - Pastas com incorporação de resíduos em diferentes percentagens. | 74 |
| Tabela 3.9 – Parâmetros tecnológicos de pastas de tijolo contendo ou não resíduos da fabricação de argila expandida, adicionados em excesso à pasta ou em substituição da areia, nas proporções indicadas na Tabela 3.8. | 75 |
| Tabela 3.10 - Pastas de tijolo com incorporação de resíduos em percentagens superiores a 30%..... | 80 |
| Tabela 3.11 – Parâmetros tecnológicos de pastas de tijolo com incorporação de resíduos em percentagens superiores a 30%, nas proporções indicadas na Tabela 3.10..... | 81 |
| Tabela 3.12 - Características de cozedura e manifestação de eflorescências nos provetes extrudidos. | 84 |
| Tabela 3.13 – Composições formuladas para o processamento por prensagem. | 88 |
| Tabela 3.14 - Características visuais e texturais das composições versus temperatura de cozedura..... | 90 |
| Tabela 3.15 - Formulação das novas composições para processamento por prensagem no CTCV..... | 92 |
| Tabela 3.16 - Propriedades cerâmicas, obtidas após secagem, das composições prensadas no CTCV..... | 92 |
| Tabela 3.17 - Propriedades cerâmicas, obtidas após cozedura, das composições prensadas no CTCV..... | 93 |
| Tabela 3.18 - Características de cozedura e manifestação de eflorescências nos provetes prensados no CTCV. | 95 |
| Tabela 3.19 – Razões molares dos componentes e misturas estudadas na reacção de activação alcalina..... | 97 |
| Tabela 3.20 – Composições estudadas na reacção de activação alcalina. | 98 |
| Tabela 3.21 – Resultados de densidade e condutividade térmica (valores médios) da composição geopolimerizada que revelou as melhores propriedades mecânicas – C4..... | 103 |

Lista de abreviaturas

| | |
|----------------------|---|
| % | percentagem |
| W | humidade |
| °C | graus celsius |
| bar | bar (unidade de pressão) |
| mm | milímetro |
| cm | centímetro |
| eq. | equação |
| m_1 | massa da amostra seca |
| m_2 | massa da amostra após calcinação |
| L_l | limite líquido |
| L_P | limite plástico |
| l_o | comprimento inicial do provete húmido |
| l_1 | comprimento do provete seco |
| l_2 | comprimento do provete após calcinação |
| l | distância inter-apoios |
| N | newton |
| MPa | mega pascal |
| Pf | carga máxima aplicada |
| Π | 3,14 |
| m_h | massa do provete húmido |
| m_s | massa do provete seco |
| I | força de impulsão |
| Pa | peso da amostra |
| F_i | força necessária para manter o provete imerso |
| m_i | massa da amostra imersa |
| m_o | massa da amostra |
| m | massa |
| g | constante de gravidade |
| $\rho_{\text{óleo}}$ | densidade do óleo dietilftalato |
| V_{desl} | volume deslocado |
| V_{ap} | volume aparente |

| | |
|---------------------|--|
| g/cm ³ | grama por centímetro cúbico |
| Kgf/cm ² | quilograma força por centímetro quadrado |
| α | quartzo – fase alfa |
| D ₅₀ | diâmetro médio |
| N.E. | não efectuado |
| N.D. | não determinado |
| min | minuto |
| °C/min | grau centígrado por minuto |
| T | temperatura |
| PVA | acetato de polivinil |
| CP | cimento portlad |
| ATD | análise térmica diferencial |
| ATG | análise termogravimétrica |
| DRX | difracção de raios-x |
| FRX | fluorescência de raios-x |
| PR | perda ao rubro |
| IP | índice de plasticidade |
| IPA | índice de plasticidade de Atterberg |
| RL | retracção linear |
| MR _F | módulo de ruptura à flexão |
| AA | absorção de água |
| ASTM | norma americana |
| NE | norma europeia |
| NP | norma portuguesa |
| SEM | microscopia electrónica de varrimento |
| Bv | barro vermelho |
| Ba | barro amarelo |
| EG | eurogranito |
| geop. | geopolímero |
| C1 | composição 1 |
| C-S-H | silicato de cálcio hidratado |
| EDS | análise de identificação de elementos |

1 Revisão bibliográfica

1.1 A problemática dos resíduos industriais

Ao longo da sua existência, o homem sempre utilizou os recursos naturais do planeta e gerou resíduos com pouca ou nenhuma preocupação, já que os recursos eram abundantes e a natureza aceitava passivamente os despejos realizados. A partir do século XVIII, com o surgimento da “era industrial”, o modelo ou estratégia de desenvolvimento das nações, consolidou as suas bases técnicas e sociais. O objectivo principal era o crescimento económico a curto prazo, mediante a utilização de novos processos produtivos e a exploração intensiva de energia e matérias-primas, cujas fontes eram consideradas ilimitadas. Este modelo gerou impressionantes excedentes de riqueza económica, mas trouxe consigo grandes problemas sociais e ambientais, nomeadamente os resíduos industriais [1,2].

A degradação do meio ambiente, é sem dúvida alguma, um dos problemas mais importantes que têm acompanhado a humanidade nestas últimas décadas.

Com o crescente aumento da concorrência e das preocupações com a melhoria da qualidade do meio ambiente, as indústrias têm procurado alternativas para diminuir os custos associados aos impactos ambientais promovendo um aumento de credibilidade por parte do consumidor. Este comportamento insere-se no contexto de uma legislação mais exigente, do desenvolvimento de políticas económicas, de medidas destinadas a estimular a protecção do meio ambiente e de uma crescente preocupação das partes interessadas em relação às questões ambientais e ao desenvolvimento sustentável [3].

O tratado da União Europeia e a adopção do 5º Programa de Acção em Matéria de Ambiente, definiram o contexto no qual as actividades de gestão de resíduos dentro da Comunidade Europeia têm que se inserir.

A estratégia comunitária de gestão de resíduos tem como grande objectivo promover o *Desenvolvimento Sustentável*. O Desenvolvimento Sustentável, entendido como a satisfação das necessidades do presente sem comprometer a satisfação das necessidades das gerações futuras, coloca na ordem do dia a premência da mudança de atitudes de quem produz e de quem consome.

Assim, as opções estratégicas para a gestão de resíduos deverão assegurar uma elevada protecção do ambiente sem que isso afecte o sentido do desenvolvimento industrial. A produção de resíduos, para além de constituir uma forma de poluição representa também uma perda importante de recursos, motivo pelo qual se atribui prioridade absoluta à prevenção.

A protecção do ambiente foi tradicionalmente abordada no sentido da redução da quantidade e/ou toxicidade das emissões e resíduos após a sua produção, numa óptica de tratamento “fim de linha”. Esta abordagem, demasiado onerosa e vulnerável perante a evolução da legislação ambiental, sem conduzir a melhorias ambientais significativas, nem acrescentar valor ao produto, tem sido cada vez mais substituída por uma optimização dos tipos de soluções inicialmente adoptadas e uma integração dos esforços em relação aos vários meios.

É a este nível que surge a directiva IPPC (1996), com referências à prevenção, licenciamento multi-meios, relatórios e acesso à informação, utilização de valores limite de emissão e utilização de melhores técnicas disponíveis. Também neste estágio surge o conceito de Eco-Eficiência, onde os novos modos de utilização de materiais e energia na indústria, através da aplicação da estratégia de Produção Mais Limpa, se podem traduzir nos primeiros passos no sentido da sustentabilidade.

Esta abordagem tem, entretanto, evoluído no sentido de redesenhar processos, produtos e serviços, na medida em que a sustentabilidade implica um repensar das próprias necessidades dos produtos e serviços.

A componente chave do Desenvolvimento Sustentável é a mudança de atitude no sentido das actuações ambientais preventivas. O primeiro postulado do Desenvolvimento Sustentável refere-se à redução dos fluxos de materiais e energia, defendendo-se actualmente a necessidade de factores de redução de 4 a curto prazo ou de 10 até 2005. De todos os aspectos em discussão, o impacte dessa redução na qualidade de vida é um dos mais actuais, que leva a considerar que deve existir um acréscimo na quantidade de serviços conducentes à melhoria da qualidade de vida em todo o mundo e uma maior redução de fluxos de materiais por unidade de serviço.

No segundo postulado reflecte-se a necessidade de mudança da utilização de recursos fósseis para os recursos renováveis. Existem inúmeras possibilidades para esta opção, mas poucos incentivos para a sua concretização. Alguns materiais actualmente considerados

como resíduos podem passar a ser considerados como recursos. Com a conversão de resíduos em novos produtos criam-se novos mercados, surgindo novas oportunidades de negócio.

Um terceiro aspecto é a necessidade de haver uma maior transferência de actuação do fornecimento de produtos para o fornecimento de serviços, sendo este aumento acompanhado por uma maior intensidade de serviços por produto. A mudança de enfoque dos produtos para os serviços inclui uma responsabilização acrescida para o ciclo de vida dos produtos, onde o eco-design tem um papel relevante.

A criação de empregos, rendimentos e oportunidades de negócios, como quarto postulado do Desenvolvimento Sustentável, necessita de mudanças significativas em todos os aspectos sócio-económicos, que surgem da combinação da desmaterialização e de acréscimos das eficiências actuais.

O grande objectivo da protecção ambiental é a prevenção da geração de emissões e resíduos e a produção de bens duráveis, recicláveis e menos perigosos. Apesar de praticamente todos os métodos de protecção ambiental apresentarem benefícios, as grandes oportunidades para a redução de riscos ambientais e para a saúde humana, associadas ao factor custo, são maiores no topo da hierarquia de protecção ambiental.

Os princípios de gestão devem ser implementados de acordo com uma hierarquia preferencial, na qual seguidamente à prevenção (não produzir resíduos), vem a reutilização e a reciclagem (dar-lhes uma segunda vida), a recuperação (recuperar recursos valiosos), o controlo da poluição e finalmente a deposição adequada aos resíduos, devendo para a tomada de decisão ter-se em conta aspectos económicos e sociais [4].

A busca pela melhoria da qualidade ambiental está intimamente relacionada com a redução de resíduos gerados pela actividade industrial, originando assim o movimento mundial para a reciclagem. A geração de resíduos tende a diminuir, as empresas têm-se consciencializado de que a geração de resíduos está associada a custos, já que requer o seu tratamento e/ou deposição adequados. A tendência é actuar preventivamente, alterando o processo produtivo e usando tecnologias mais limpas.

Os aterros industriais criados e projectados especialmente para a deposição de resíduos sólidos industriais, são as alternativas mais procuradas pelas empresas para se livrarem dos

seus resíduos. Porém, alguns métodos têm sido aplicados alcançando resultados muito interessantes do ponto de vista económico e de preservação do meio ambiente. Assim, a reciclagem, palavra de ordem nos sistemas modernos de gestão, surge como uma opção importante, face à sua elevada flexibilidade operacional e da possibilidade da sua aplicação em sistemas de baixo custo [5].

De entre as inúmeras vantagens de reutilização de resíduos podem citar-se as seguintes: diminuição da quantidade de resíduos enviados para aterros industriais, diminuindo assim os custos de destino e de transporte; economia de energia e recursos naturais; melhoria da imagem da empresa frente ao mercado consumidor; redução dos custos industriais mediante a incorporação de resíduos nos seus processos produtivos, etc.

Vários estudos foram já desenvolvidos visando a utilização de resíduos industriais, oriundos de diversos processos de fabrico, por exemplo, em pastas cerâmicas [6-24].

Os resíduos em estudo na presente dissertação são subprodutos provenientes do processo de fabrico de agregados leves de argila expandida, nomeadamente: rejeitados (agregados não conformes), pós da aspiração, pós da crivagem e ainda uma fracção com baixa representatividade no mercado, a fracção 0/3mm de agregados.

Estes subprodutos são gerados em quantidades avultadas numa unidade industrial típica, atingindo valores como $276\text{m}^3/\text{mês}$, $833\text{m}^3/\text{mês}$, $46\text{m}^3/\text{mês}$ e $2500\text{m}^3/\text{mês}$, respectivamente.

1.2 Agregados leves de argila expandida

Os agregados leves são muito utilizados no sector da construção civil e caracterizam-se por possuírem estrutura celular, leveza, isolamento térmico, fraca absorção de água, inércia química e resistência à compressão [25].

A utilização de argila expandida como agregado para betão leve é uma opção estudada e aplicada desde o princípio do século passado.

As principais aplicações do betão leve são: betão estrutural, isolamentos térmicos diversos, enchimento de vazios, pavimentação, peças ornamentais, casas pré-fabricadas, painéis

diversos (para fornos, isolamento, divisórias, etc.), leitos de pontes, tubagens de água, cascos de navios e pisos flutuantes [26].

Os agregados leves podem classificar-se em três tipos [25]:

- i) Agregados leves naturais – são materiais de origem vulcânica, com estrutura porosa. Ex.: escórias, pumitos, obsidianas, perlites (vidro vulcânico rico em água e com estrutura concêntrica, que incha quando aquecido até fusão incipiente). A vermiculite macroscópica, que é um filossilicato, também pertence aos agregados leves naturais, pois expande de modo vermicular quando aquecida a cerca de 1000°C e pode ser usada como isolante térmico e acústico.
- ii) Agregados leves de sub-produtos industriais – Ex.: cinzas industriais e escórias de alto forno.
- iii) Agregados leves manufacturados – Ex.: argilas, xistos argilosos e ardósias que quando expandidos piroplasticamente incham ou borbulham, e materiais sinterizados possuidores de estrutura porosa.

As condições necessárias para a expansão pirop lástica de uma argila ou de outro material argiloso, de modo que resulte a estrutura celular do agregado leve, são as seguintes [25]:

- i) A argila ou o material argiloso deve conter quantidade de substâncias produtoras de gases para produzirem a expansão suficiente e a massa específica aparente desejada;
- ii) A argila ou o material argiloso deve proporcionar a estrutura celular à temperatura mais baixa possível, por razões económicas;
- iii) A argila ou o material argiloso, quando na situação pirop lástica, deve possuir teor em vidro suficiente para tapar os poros e reter os gases formados;
- iv) A argila ou o material argiloso deve ter um teor em fundentes adequado para se formar uma fase vítrea de alta viscosidade que impeça o escape dos gases formados; este efeito pode ser corrigido pela adição de substâncias que elevem a viscosidade do vidro formado, pela variação do gradiente de aquecimento;

- v) Os componentes voláteis provenientes de certas substâncias devem ser em quantidade adequada e evoluir a velocidade adequada à temperatura e no momento em que o material atinge a condição pirolástica ótima;
- vi) A faixa de temperatura que vai desde o início da expansão até à fusão total deve ser superior a 20°C para se evitar que os fragmentos do agregado leve se liguem uns aos outros;
- vii) O excesso de substâncias formadoras de gases é inconveniente para a formação do vidro (sobretudo se originar a libertação violenta de gases); a presença de enxofre ou de carbono, requer aquecimento muito rápido em ambiente fortemente redutor; a libertação violenta de gases pode ser corrigida com a adição à argila de materiais mais refractários.

As argilas mais convenientes para o fabrico de agregado leve devem ter na sua composição química aproximadamente 25% Al_2O_3 , 7-8% Fe_2O_3 , 1-3% carbonatos ou sulfatos e um pouco de matéria orgânica.

No fabrico de agregado leve de argila ou de material argiloso intervêm várias operações: extracção da argila ou do material argiloso do depósito; desagregação; humidificação; conformação por extrusão; corte em cilindros com 1cm de diâmetro e 1cm de altura; rolamento para a formação de pelotas; secagem; queima em forno rotativo; arrefecimento, separação e armazenagem. No caso da leca, a extrusão não é necessária, as matérias primas são misturadas num homogeneizador, e são cortadas em quantidades pequenas que depois rolam no forno formando-se as bolas.

O forno rotativo com 50m de comprimento gira a velocidade variável de uma volta em cada 30-50 segundos. Em função da inclinação do forno, os pequenos cilindros de material levam cerca de 2 horas a atravessá-lo. Na zona de combustão, que atinge 1100°C ou mais, as pelotas de argila expandem e caem num permutador de calor onde arrefecem até à temperatura ambiente [25,26].

As argilas e outros materiais argilosos evidenciam inchamento ou expansão pirolástica por libertação de gases (CO_2 , SO_2 , H_2O) que permanecem retidos quando queimadas rapidamente a temperatura entre 1100-1350°C. Os gases resultam normalmente de impurezas ou materiais acessórios, tais como: pirite, gesso, calcite, dolomite, hematite, goethite e matéria orgânica. Nalguns casos adiciona-se óleo

combustível à argila ou ainda lamas do tratamento de efluentes de pasta de papel para incrementar a expansão [25,27].

As argilas ílticas podem conter montmorilonite, vermiculite, paligorsquite, caulinite e/ou interestratificados, e têm carbonatos e óxidos ou hidróxidos de ferro como acessórios não argilosos, sendo das matérias primas mais usadas.

Podem utilizar-se também outras rochas consolidadas, possuidoras de minerais argilosos, tais como xistos argilosos e xistos ardósicos [25].

As técnicas de processamentos utilizadas neste trabalho foram a extrusão, a prensagem e ainda um processo de activação alcalina ou “geopolimerização”, que a seguir se detalham.

1.3 Processamento cerâmico

1.3.1 Extrusão

A extrusão é usada para o processamento de produtos cerâmicos há mais de 150 anos, tendo a tecnologia sofrido pequenas alterações a partir da década de 50 do século passado. No entanto este processo de conformação industrial tem-se revelado essencial nas indústrias cerâmicas. É uma técnica que assegura elevada produtividade, principalmente para produtos de secção transversal constante e muito importante em termos de homogeneização e remoção do ar da massa [28,29].

Os equipamentos actuais, para além da conformação propriamente dita, realizam simultaneamente outras operações de processamento, como a mistura e homogeneização dos sistemas que são depois sujeitos ao processo de extrusão. Um dos aperfeiçoamentos mais importantes, introduzidos no funcionamento das extrusoras, consistiu na desgaseificação da pasta antes da extrusão, o que permitiu aumentar a plasticidade das pastas e reduzir as laminações no material extrudido.

Para além de ser utilizado como processo de conformação (obtenção da forma final), a extrusão pode ainda ser usada como uma etapa do processamento das pastas usadas na conformação por contramoldagem ou prensagem plástica. Nestes casos, a pasta é desgaseificada e extrudida na forma de rolos, com o diâmetro mais adequado à forma e às dimensões do objecto a conformar. Nos dois primeiros processos de conformação, o rolo é

ainda cortado em pastilhas com uma altura que depende da massa do objecto que se pretende fabricar. No caso da prensagem plástica, o próprio rolo de pasta é alimentado à prensa.

Dado tratar-se de um processo que se baseia na deformação plástica dos sistemas sólido-líquido, é necessário que se verifiquem as seguintes condições básicas para que a extrusão se possa realizar:

- O sistema a ser extrudido deve ser suficientemente plástico para adquirir a forma desejada;
- Depois de extrudido, o sistema não deve deformar por acção do seu próprio peso.

Se uma destas condições não se verificar, a conformação por extrusão não ocorre de modo satisfatório.

1.3.1.1 O equipamento de extrusão

A extrusora é uma máquina que força o material plástico (argiloso ou qualquer outro) através de um molde mediante a aplicação de uma pressão. As extrusoras são classificadas de acordo com o modo como é gerada a pressão de extrusão, existindo dois tipos básicos de máquina: de pistão e de parafuso (*Auger* na terminologia anglo-saxónica).

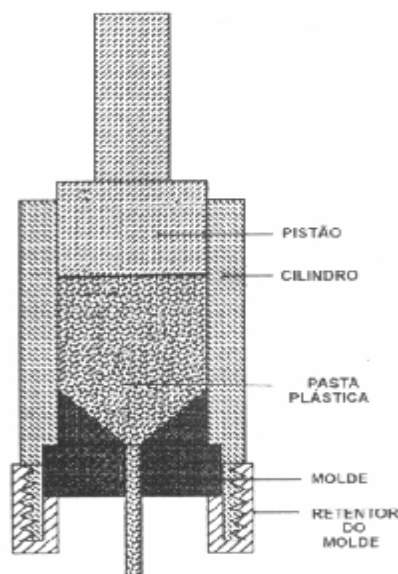


Figura 1.1 – Vista em corte de uma extrusora de pistão.

Na Figura 1.1, mostra-se, esquematicamente, uma extrusora de pistão que é constituída por um cilindro, um pistão e um molde. Com este tipo de extrusora não é possível trabalhar em contínuo. Contudo, a contaminação que pode resultar das partes que contactam com o material a extrudir está reduzida ao mínimo. Neste tipo de máquina, o efeito de mistura é também reduzido, ocorrendo apenas entre a parte terminal do cilindro e a saída do molde, restringindo-se o seu campo de aplicação, unicamente, à produção de cerâmicos técnicos (muito pequenas produções) e à realização de trabalhos à escala piloto ou de laboratório.

A extrusora de parafuso é, pelo contrário, um equipamento complexo (Figura 1.2) que acomoda, muitas vezes, outras funções para além da extrusão propriamente dita: mistura, humidificação e desgaseificação. Diferentemente da extrusora de pistão, a extrusora de parafuso é um equipamento adequado ao trabalho contínuo, apresentando, contudo, possibilidades de contaminação dos produtos devido ao desgaste por abrasão das partes metálicas que contactam com o sistema a extrudir.

Particularmente adequadas para grandes produções, em sectores tão variados como o do barro vermelho de construção, dos refractários, da louça doméstica e das manilhas de grés, a capacidade das extrusoras de parafuso pode atingir valores de produção superiores a 100 toneladas h^{-1} [30,31].

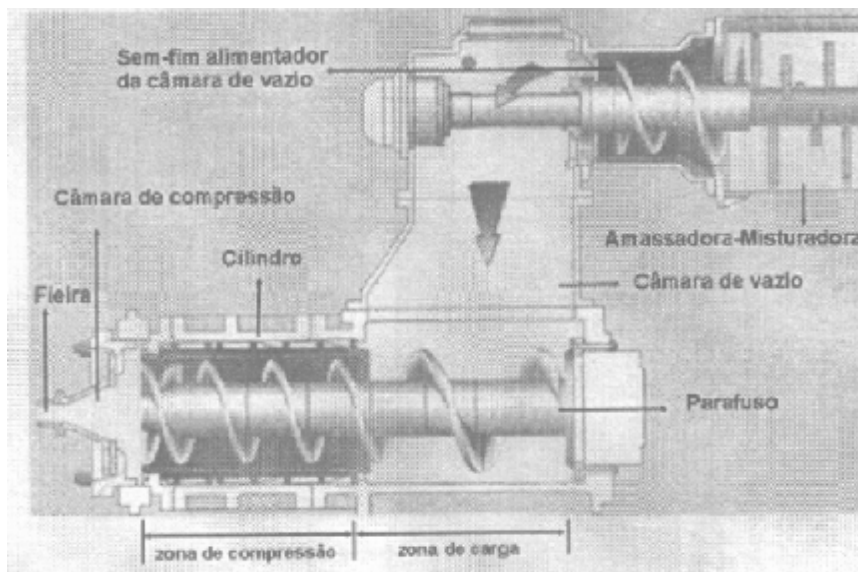


Figura 1.2 – Vista em corte de uma extrusora em parafuso.

Analisando o esquema da Figura 1.2, é possível distinguir numa extrusora de parafuso os seguintes componentes:

- Alimentador-misturador (amassador);
- Câmara de vácuo e sem-fim alimentador;
- Cilindro;
- Hélice de grande superfície ou sem-fim de extrusão;
- Câmara de acumulação, de pressão ou de compressão;
- Fieira ou molde;
- Vários órgãos mecânicos (bomba de vazio, motores, transmissores, etc.).

O alimentador-misturador é parte integrante da extrusora, podendo estar ou não acoplada ao corpo principal. A sua principal função é garantir uma alimentação regular, podendo ser montado em linha ou perpendicularmente à direcção do eixo da extrusora. Em algumas situações, nomeadamente na extrusão de tubos, a extrusora funciona na vertical.

Em alguns tipos de máquina, a movimentação do alimentador é independente da extrusora, enquanto que noutros casos o motor é único, orientando-se os eixos do alimentador e da extrusora na mesma direcção. Como se mostra na Figura 1.2, o material solto é descarregado e transportado para a câmara de vácuo. Nesta parte da extrusora, é ainda possível a adição de água de amassadura ($\Delta W < 2\%$), vapor ($< 3\%$) ou material reciclado. O movimento das pás do amassador não produz homogeneização, mas apenas uma melhor distribuição dos diferentes componentes da pasta. A homogeneização começa imediatamente antes da entrada na câmara de vácuo, por efeito do sem-fim de alimentação.

Na câmara de vácuo, ligada a uma bomba de vazio, realiza-se a expulsão da maior parte do ar incorporado na mistura a extrudir. Esta operação visa aumentar a homogeneidade e a plasticidade da mistura, ao mesmo tempo que, por efeito dos esforços de compressão gerados na extrusora, se atingem valores mais elevados de densidade. O grau de desgaseificação que se pode conseguir para a mistura depende da área específica que a mistura a desgaseificar possa apresentar, do tempo de residência, da capacidade da bomba de vazio e do grau de vazio atingido. Dado que uma área específica elevada favorece a desgaseificação, à entrada da câmara de vazio o material é obrigado a passar através de

uma placa perfurada, formando-se cilindros de pequeno diâmetro (Figura 1.3). Para evitar a formação de cilindros contínuos, os furos da placa apresentam uma conicidade elevada (o raio aumenta no sentido do escoamento) que permite que os cilindros quebrem e se aumente a área específica.

Em alternativa, pode conseguir-se o mesmo efeito com um cortador rotativo acoplado ao eixo do sem-fim de alimentação da câmara de vácuo, a trabalhar na face da placa perfurada virada para a câmara.

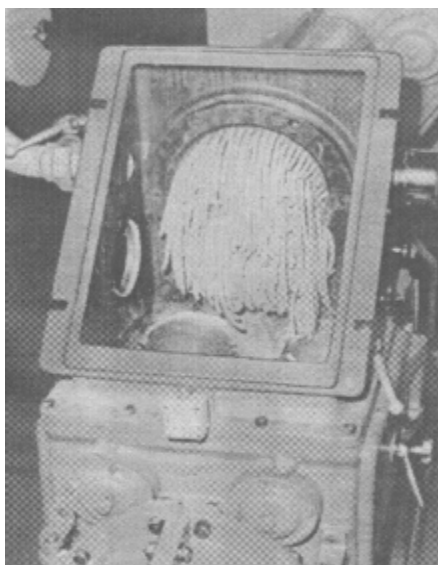


Figura 1.3 – Efeito da passagem da pasta através da placa perfurada à entrada da câmara de vácuo.

A amplitude da depressão criada na câmara de desgaseificação é indicada em milímetros de coluna de mercúrio, ou em percentagem da pressão atmosférica ambiente. Por exemplo, quando se fala em vácuo de 80%, quer-se dizer que a pressão residual na câmara é 20% da pressão atmosférica.

A hélice da extrusora executa funções de transporte, compactação, mistura e compressão. A função de transporte traduz-se no movimento da mistura entre a entrada e a saída pela fiação, a de compactação no aumento de densidade, e a de mistura no aumento da homogeneidade da pasta e a de compressão na expulsão da pasta através do molde [31].

O eixo da hélice deve ter dimensões suficientes para suportar as fortes solicitações à torção, flexão e compressão, que ocorrem durante o seu funcionamento. Nos equipamentos industriais, a relação entre o diâmetro da hélice e o diâmetro do eixo apresenta valores que se situam entre 2 [32] e 3,6 [33].

Embora se saiba que o material avança tanto mais rapidamente quanto maior for a inclinação das asas da hélice, na direcção da saída, não são convenientes grandes inclinações: acima e abaixo dos extremos daquele intervalo, a eficiência e a capacidade da extrusora baixam acentuadamente.

As extrusoras modernas estão equipadas com dispositivos que tornam possível variar a velocidade de rotação das hélices, o que lhes permite trabalhar satisfatoriamente com todos os tipos de pastas. Contudo, a utilização de hélices de compressão em pastas excessivamente plásticas não é aconselhável, uma vez que origina um retorno intenso através do espaço entre a periferia da hélice e a camisa, aquecimento, elevados consumos energéticos, baixa produção e excessivo desgaste das asas.

O cilindro no interior do qual trabalha a hélice, é revestido interiormente com um material resistente à abrasão (camisas). A superfície da camisa, que contacta com a pasta, apresenta cavidades ou sulcos de determinada configuração e andamento, que têm a finalidade de aumentar a aderência da pasta ao cilindro, contrariando assim a tendência para aquela rodar solidariamente com a hélice.

O molde, a peça da extrusora onde ocorre a extrusão e se completa a conformação, tem as seguintes funções:

- Garantir uma velocidade de escoamento constante em toda a secção;
- Garantir que as superfícies de extrusão sejam lisas e sem defeitos;
- Assegurar que a área transversal do objecto extrudido tenha o valor desejado [31].

1.3.1.2 O funcionamento da extrusora de parafuso ou de hélice

O transporte, a compactação, a compressão e a extrusão do material são as acções desenvolvidas pela hélice principal da extrusora, durante o seu movimento de rotação. Todavia, a realização correcta daquelas funções, na óptica do rendimento energético, da regularidade de fluxo e da pressão mais adequada para a extrusão, depende não só dos parâmetros associados à hélice – dimensões e velocidade de rotação – mas também das características dimensionais do cilindro, relativamente às da hélice, e das propriedades do sistema sujeito à extrusão.

Se examinarmos alguns casos limite do funcionamento da extrusora de parafuso, mais facilmente compreenderemos os vários fenómenos ligados à extrusão dos materiais.

Em primeiro lugar, considere-se uma hélice cheia com um material duro e rígido, que roda dentro de um cilindro muito liso e lubrificado. Neste caso, o material roda solidário com a hélice e não avança, não gerando qualquer pressão para a extrusão do material através da fieira.

Em segundo lugar, imagine-se um material de elevada fluidez dentro do cilindro, no seio do qual a hélice roda muito lentamente, terminando numa fieira de pequena secção, que oferece uma elevada resistência à passagem da pasta. Neste caso, quando a hélice roda, a quantidade de material que sai através da fieira é diminuta e a pressão junto da fieira reduzida, mas suficiente para o material se deslocar para trás, através do espaço livre entre a hélice e o cilindro.

Dos dois exemplos limite atrás referidos, conclui-se que o material só avança e sai pela fieira por acção da pressão interna gerada, quando:

- O sistema não seja nem rígido nem fluido, mas plástico, e as suas partes internas possam deslizar umas relativamente às outras;
- O atrito entre a pasta e a superfície da hélice seja muito pequeno, de modo a que a superfície da hélice deslize e origine transporte;
- O atrito entre a pasta e a superfície do cilindro, que envolve a hélice, seja o maior possível no sentido da rotação e o menor possível no sentido do avanço [31].

Na prática, a primeira condição é satisfeita mediante uma formulação adequada do sistema, de modo a que a tensão de cedência do sistema seja a mais ajustada à conformação por extrusão. A segunda condição é realizada escolhendo criteriosamente o material de construção da hélice e o seu grau de acabamento, de modo a que o coeficiente de atrito entre o material a extrudir e a hélice seja o mais reduzido possível. A terceira condição é conseguida criando sulcos na periferia da câmara, com formas e andamentos adequados às características dos sistemas submetidos à extrusão (Figura 1.4).

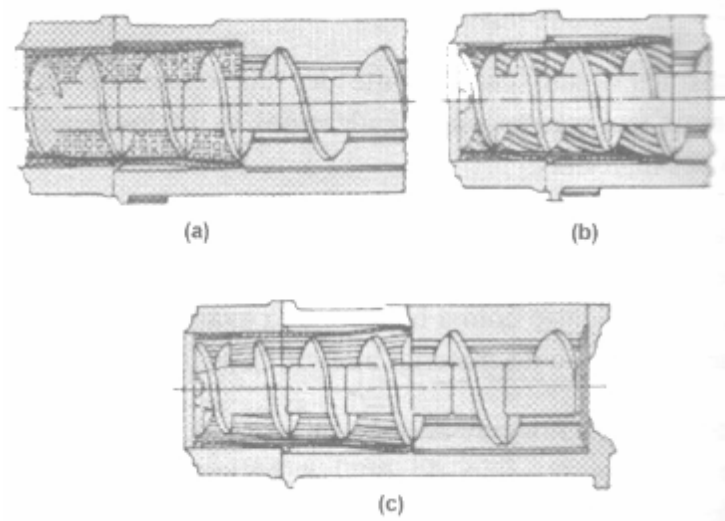


Figura 1.4 – Tipos de sulcos usados nas camisas dos cilindros das extrusoras de parafuso: a) tipo favo, adequado para a extrusão de argilas plásticas; b) estrias com andamento em espiral ou rectas, adequado para a extrusão de pastas fortemente aderentes; c) estrias na forma de cunha, adequadas para a extrusão de pastas que exijam grandes distâncias entre a periferia da hélice e a camisa [32].

Em condições reais de funcionamento, ocorrem ao longo da hélice diversos movimentos relativos, entre os quais o avanço da pasta, movimentos diferenciais de rotação, relacionados com as diferenças de velocidade periféricas entre o eixo e a asa da hélice, devidos às diferenças de inclinação entre as asas da hélice, e também movimentos longitudinais, de sentido contrário ao avanço, localizados no espaço entre a periferia da hélice e o cilindro. Todos estes efeitos são geradores das diferenças de pressão.

O aparecimento de uma pressão na câmara de acumulação é uma consequência directa de duas causas concomitantes: o movimento de avanço do material devido ao movimento da hélice, e a resistência criada pela fieira. Quanto maior for a resistência à extrusão, maior deverá ser a pressão gerada pela hélice para manter uma dada capacidade de produção. Observando a variação da pressão ao longo do eixo da hélice (Figura 1.5) podem ser identificadas as seguintes zonas:

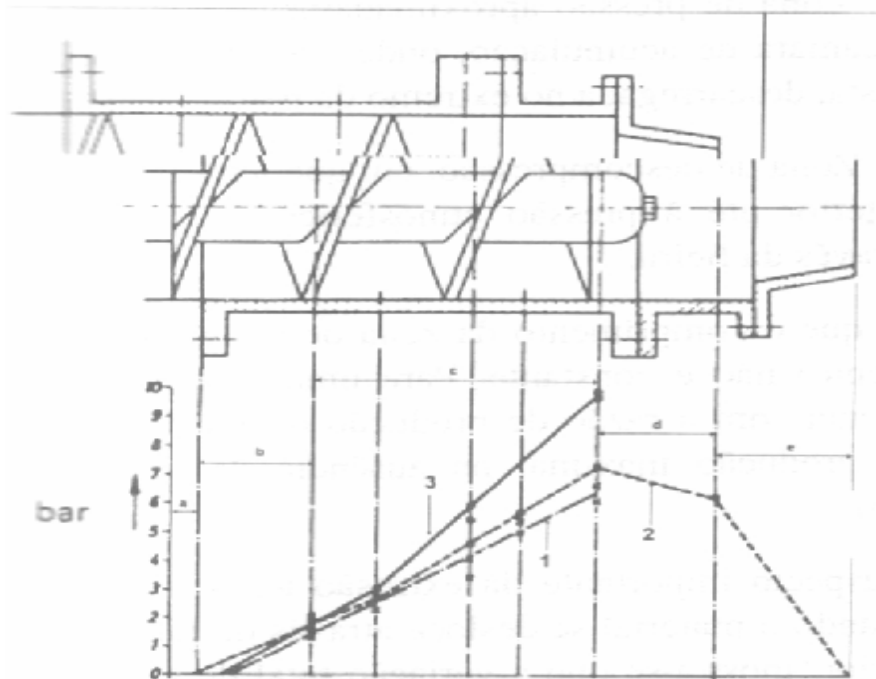


Figura 1.5 – Variação da pressão ao longo da hélice numa extrusora de parafuso para três pastas argilosas com diferentes plasticidades ($1 > 2 > 3$): a – zona de transporte e início da compactação; b – zona de enchimento da hélice e início da compactação; c- zona de compressão progressiva; d – zona de uniformização da pressão e e – zona de descompensação [34].

- a – zona de transporte simples, em que a pressão é a pressão na câmara de vazio, correspondente à parte descoberta da hélice (não representada na figura), dentro da zona de desgaseificação, em que o volume de material transportado por unidade de tempo é inferior à capacidade de transporte da hélice;
- b – zona de enchimento da hélice e início da compactação do material, em que se observa uma subida de pressão;
- c – zona de compressão progressiva, em que a pressão sobe desde o valor anterior até ao valor máximo, que ocorre na extremidade da hélice. Este valor de pressão é gerado pela resistência que o conjunto câmara de acumulação (*foca*, na terminologia portuguesa da extrusão) e fieira oferecem ao escoamento;
- d – zona de pressão aproximadamente constante, correspondente à câmara de acumulação, onde ocorre a consolidação da fita de pasta, descarregada no extremo da hélice;

- e – zona de descompressão, em que a pressão decai desde o valor anterior até à pressão atmosférica, correspondente à descarga através da fieira.

Refira-se que o comprimento da zona de compressão progressiva (grau de enchimento) não é constante. Para uma mesma pasta e uma mesma fieira, aumenta com a razão de produção ω (quociente entre a produção actual e a produção máxima, na ausência de qualquer resistência ao escoamento) [34].

1.3.1.3 A composição e preparação das massas cerâmicas

A primeira condição para atingir bons resultados na extrusão de produtos cerâmicos é ter uma pasta para extrusão que apresente as menores variações possíveis, em termos de composição, grau de moagem e teor de humidade [35,36].

A composição das argilas e consequentemente da pasta vermelha determina parcialmente a plasticidade de trabalho. De um modo muito genérico poderá afirmar-se que a maioria das pastas para extrusão de cerâmicas vermelhas é constituída fundamentalmente por duas argilas, uma muito plástica e outra pouco plástica (normalmente muito siliciosa). A mistura final, habitualmente feita por um doseador, depende das plasticidades relativas de cada uma das argilas e do grau de plasticidade pretendido para a mistura. Uma das vantagens da utilização de pelo menos duas argilas de diferentes plasticidades é precisamente o fácil ajuste da plasticidade da mistura às condições de processamento.

A estes tipos de argilas vermelhas (principalmente às menos plásticas) estão associadas quantidades significativas de inertes, sendo os mais frequentes grãos de sílica e de calcário (carbonato de cálcio). Os problemas a eles associados, principalmente no caso do calcário, podem surgir apenas após a queima, tais como descontinuidades (fissuras, crateras, etc.), rachadelas provocadas pela forte desgaseificação e irregularidades na superfície dos produtos extrudidos (riscos e inchamentos).

De forma a evitar este tipo de problemas antes da entrada na extrusora, é aconselhável a passagem da pasta cerâmica por uma série de moinhos; o primeiro deverá ser de maior abertura (p. ex. moinho de galgas) e depois por um par de laminadores (moinhos de rolos) em que o último deve estar regulado com um afastamento entre os rolos de 1,0-1,5mm, limitando desta forma o tamanho médio dos grãos dos inertes na entrada da extrusora.

Actualmente, sabe-se que o grau de moagem da pasta é um dos factores que pode influenciar a plasticidade das pastas vermelhas. Assim, uma moagem mais fina tem como consequência um aumento da superfície específica das partículas da pasta, o que provoca um aumento da plasticidade.

Quando se trata de avaliar a adaptação de uma pasta plástica a determinado processo de conformação, o termo *trabalhabilidade* é usado frequentemente como sinónimo de *plasticidade*. De facto, em termos práticos, pode-se definir dois tipos diferentes de plasticidade: “boa” e “má”. Se a pasta se adapta perfeitamente a um processo específico de conformação, define-se a plasticidade como boa; por outro lado, se a pasta ao ser conformada origina defeitos no produto ou demonstra dificuldades na conformação, a plasticidade é considerada como “má”. Esta análise traduz, de certa forma, o conceito prático de plasticidade e que é muitas vezes definida como sendo o *grau de deformação de uma pasta até ela entrar em ruptura* [37].

Existem diversos métodos de medição e caracterização da plasticidade de uma pasta argilosa, embora a sua determinação experimental dependa, em alguns casos, da maior ou menor habilidade do operador, sendo a comparação de resultados entre os diferentes ensaios problemática. Entre eles destacam-se o índice de plasticidade de Atterberg, o índice de plasticidade de Pfefferkorn e as curvas tensão/deformação. Neste trabalho foram utilizados os índices de plasticidade de Atterberg e as curvas de tensão/deformação, que serão descritos mais adiante [38].

Como referido anteriormente, a plasticidade das pastas interfere na qualidade final dos produtos extrudidos. Para isso deve-se, sempre que possível, extrudir as pastas na zona de máxima plasticidade evitando situações desvantajosas em termos de extrusão [35,39].

Quanto menos plástica for a pasta argilosa, maior sensibilidade terá a possíveis variações de humidade. Uma variação de 1-3% de humidade numa pasta mais plástica poderá não se notar em termos de extrusão, mas numa pasta magra provocará uma alteração total da plasticidade e das condições do fluxo através da boquilha, devido à menor força de coesão entre as partículas.

Dado que as condições de fluxo do material argiloso através da extrusora dependem basicamente da sua plasticidade, compreende-se a necessidade de manter o mais constante possível as características da pasta.

De um modo geral, pode-se afirmar que as argilas gordas com elevada plasticidade, deslizam melhor sobre a superfície da hélice, traduzindo-se numa maior pressão e, conseqüentemente, numa melhor homogeneização e compactação da pasta argilosa na zona de saída (boquilha). Por outro lado, argilas magras, de baixa plasticidade, grão áspero e elevado atrito, devem ser utilizadas no fabrico de peças com grande secção de saída, o que pressupõe menor travamento no molde e menor pressão de extrusão [39].

Para a obtenção de elevados rendimentos e bons níveis de qualidade na extrusão de produtos cerâmicos é necessário ficar atento à preparação da pasta, escolhendo e controlando adequadamente as matérias primas e controlando rigorosamente o teor de humidade, com o intuito de se obter a plasticidade mais adequada. É ainda necessário adequar a velocidade de extrusão (que condiciona a pressão de extrusão) e o molde ao tipo de material extrudido. O revestimento das paredes internas da extrusora deverá ser rugoso e a hélice bem polida, para que o avanço da pasta na extrusora ocorra correctamente [40]. O cumprimento de tais premissas permitirá bons índices de rendimento e de qualidade no processamento por extrusão, assim como uma utilização mais rentável do equipamento (menor desgaste, menor número de operações de manutenção, etc.).

1.3.2 Prensagem seca de pós cerâmicos

O processo de conformação a adoptar numa situação particular depende da complexidade do objecto, das tolerâncias dimensionais admissíveis, da microestrutura e das propriedades finais desejadas. A conformação por prensagem é hoje o processo de conformação mais utilizado na indústria cerâmica, não só porque dá uma resposta satisfatória às exigências técnicas dos utilizadores dos produtos, mas também porque introduz uma maior racionalidade nos circuitos de fabrico, permitindo que as produtividades dos factores de produção atinjam valores que não estão ao alcance de qualquer outro processo de conformação.

A classificação mais geral da conformação por prensagem baseia-se na humidade (W) do sistema a conformar: prensagem seca ($W = 0-10\%$), prensagem semi-seca ($W = 10-15\%$), prensagem semi-plástica ($W = 15-20\%$) e prensagem plástica ($W = 20-25\%$) [31].

Nos casos da prensagem plástica e semi-plástica, a parcela mais significativa do trabalho de prensagem é a que se associa à deformação plástica do sistema partículas sólidas – líquido, sendo de reduzido significado o trabalho de densificação. Nestes casos, a massa do objecto conformado é 70-80% da massa de pasta alimentada e a retracção de secagem é elevada.

Na prensagem seca e semi-seca, a maior parte do trabalho realizado pelas forças de prensagem é trabalho de densificação (eliminação da porosidade intergranular e intragranular), por rearranjo, deformação plástica e fractura dos aglomerados, dos agregados e das partículas. A massa final do objecto conformado é sensivelmente igual à massa de pó ou granulado inicial e as retracções associadas à secagem são reduzidas [31].

Tanto a selecção e dosagem das matérias-primas a serem empregues, como as condições de operação envolvidas em todas as etapas do processo de fabricação devem ser consideradas como uma sequência de etapas integradas, que deliberadamente e de forma sistemática transformam uma determinada formulação num produto acabado, passando por diversos produtos intermédios. De acordo com este conceito de processo global, cada uma das etapas, e neste caso a prensagem, não pode ser tratada de modo isolado, uma vez que a sua realização e as características microestruturais da peça a verde resultante dependem das características microestruturais das matérias-primas, bem como das etapas do processo produtivo que precedem a operação de prensagem.

Sendo assim, a técnica de preparação empregue na obtenção da massa (granulação ou atomização) irá influenciar as características da pasta resultante, como a distribuição do tamanho de partículas, a forma e textura dos grânulos (atomização), ou aglomerados (granulação), que por sua vez irão influenciar a etapa de prensagem e as características microestruturais da peça verde obtida.

Por sua vez, as características microestruturais da peça verde não só determinam as suas propriedades mecânicas, mas também exercem influência nas etapas posteriores do processamento. Como consequência, as variáveis de operação envolvidas na etapa de prensagem deverão ser determinadas tendo em vista uma ordenação espacial das partículas (compactação), que assegure à peça conformada uma microestrutura que reúna os seguintes elementos:

- Proporcione à peça verde, e após secagem, uma resistência mecânica suficiente para suportar as diversas solicitações ao longo do processo produtivo (secagem, decoração, transporte, armazenagem e queima);
- Confira à peça uma permeabilidade suficiente para que todas as reacções que envolvam trocas de gases durante a etapa de aquecimento se completem no tempo adequado;
- Permita que o produto final apresente as características microestruturais desejadas (porosidade, distribuição de tamanho de poros, tamanho de grão, etc.), que irão determinar as características técnicas da peça (resistência mecânica, absorção de água, etc.) [41].

Relativamente aos outros processos de conformação, a prensagem apresenta as seguintes vantagens:

- i) Confere ao produto conformado uma elevada resistência mecânica em verde e em seco, devido às elevadas pressões específicas de prensagem utilizadas;
- ii) Permite que se atinjam elevadas produtividades, uma vez que é possível automatizar todas as etapas do ciclo de prensagem;
- iii) Facilita a aceleração da secagem, devido ao facto de se utilizar pós e granulados com baixa humidade, nomeadamente na prensagem seca;
- iv) Permite obter produtos acabados com dimensões e formas rigorosas;
- v) Diminui os riscos de aparecimento de deformações nas fases subsequentes à conformação;
- vi) Reduz as retracções totais, devido aos valores elevados de densidade obtidos e à eliminação ou redução da retracção de secagem.

No entanto, a limitação de produzir peças complexas por este processo apresenta-se como uma desvantagem.

1.3.2.1 Sistemas de prensagem

Na *prensagem unidireccional* de pós e granulados, esquematicamente representada na Figura 1.6, a energia mecânica é transformada em trabalho de compactação por meio de dispositivos mecânicos – *prensas mecânicas* – ou resulta da transformação da energia hidráulica em trabalho de compactação por dispositivos mecânicos – *prensas hidráulicas* – e o seu efeito traduz-se na diminuição da porosidade do sistema.

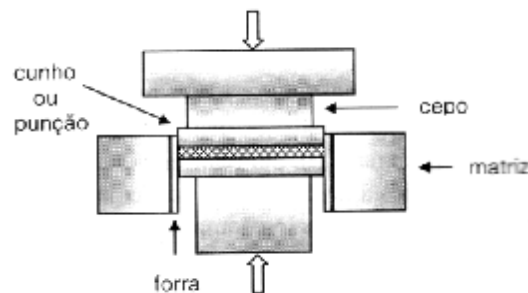


Figura 1.6 – Representação esquemática da prensagem unidireccional.

Neste processo de prensagem, a força de compactação é aplicada através de punções ou cunhos: a prensagem será *unidireccional de efeito simples*, se a força de prensagem é aplicada através de um dos punções, sendo o outro fixo, ou de *duplo efeito*, se a força de prensagem é aplicada através dos dois punções. Se o compacto tiver uma espessura reduzida, comparada com as dimensões transversais, e forma regular, as paredes laterais do molde são fixas. No caso de formas complexas e espessura elevada, comparativamente às dimensões transversais, a matriz é móvel e a prensagem será *unidireccional de matriz móvel*, quando a matriz e o punção de aplicação forem móveis (Figura 1.7).

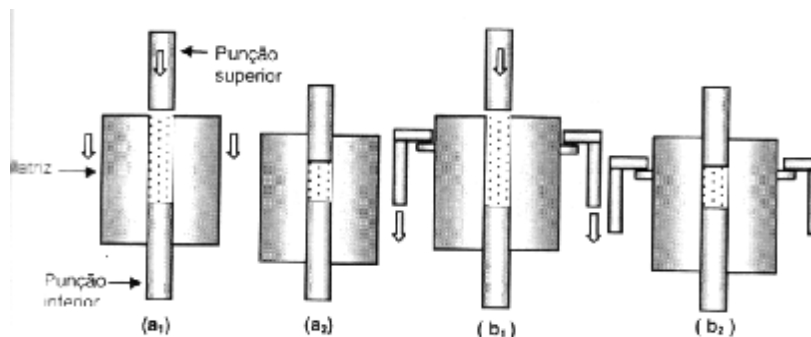


Figura 1.7- Prensagem unidireccional de matriz móvel: (a₁, a₂) matriz flutuante, (b₁, b₂) matriz com movimento positivo ou de sentido directo.

Nesta modalidade, consideram-se ainda os sistemas de *matriz flutuante* ((Figura 1.7 a₁-a₂), se o movimento da matriz for devido à força de atrito entre o punção superior e a matriz, e de *deslocamento positivo* ou de *sentido directo* ((Figura 1.7 b₁-b₂), se o movimento da matriz for autónomo do movimento do punção de aplicação da força de prensagem [42-43].

A prensagem unidireccional foi outra técnica de processamento utilizada neste trabalho.

1.3.2.2 Etapas do ciclo de prensagem

A operação de conformação por prensagem seca divide-se nas seguintes etapas: *enchimento da matriz*, *aplicação da força de compactação*, *alívio da força de compactação e extracção*. A Figura 1.8 representa, esquematicamente, as etapas do ciclo de prensagem para o caso da prensagem unidireccional de efeito simples para pavimentos e revestimentos.

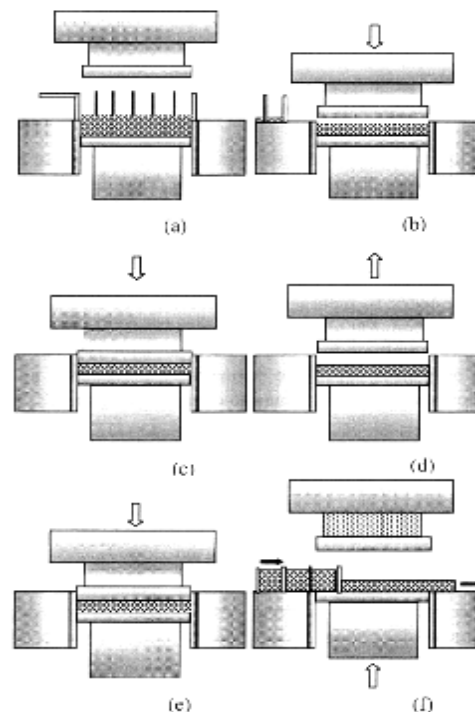


Figura 1.8 – Fases do ciclo de prensagem unidireccional de pavimentos e revestimentos cerâmicos: a) enchimento da matriz, b) queda do punção superior, c) primeira prensada, d) des aerização, e) prensagem final; f) alívio da força de prensagem e extracção.

1.3.2.2.1 Enchimento da matriz

Nesta etapa, fornece-se à matriz um pó ou um granulado (Figura 1.8a)), cuja preparação constitui um processo autónomo que envolve operações complexas e variadas, a que se associam operações de transporte e de armazenamento [31].

Para que esta fase da operação de prensagem se desenvolva rapidamente e para que a distribuição da quantidade de pasta na cavidade do molde seja uniforme e reprodutível, é imprescindível que a massa flua bem sob o efeito da força da gravidade, ou seja, possua uma boa fluidez.

O parâmetro que normalmente se emprega para caracterizar a fluidez de uma massa é a velocidade de fluxo. Este parâmetro é determinado através da medida da velocidade com que a massa escoar (cm^3/s), devido à força de gravidade, através do orifício de um recipiente de forma cônica.

As características da massa que determinam a sua fluidez são a distribuição granulométrica, a forma, a textura superficial dos grânulos e também a aderência apresentada pelos grânulos entre si.

Na Figura 1.9, são apresentadas as velocidades de fluxo correspondentes a diferentes fracções de massas atomizadas, em função do respectivo tamanho médio de grânulo. Também são apresentadas micrografias correspondentes às respectivas fracções granulométricas.

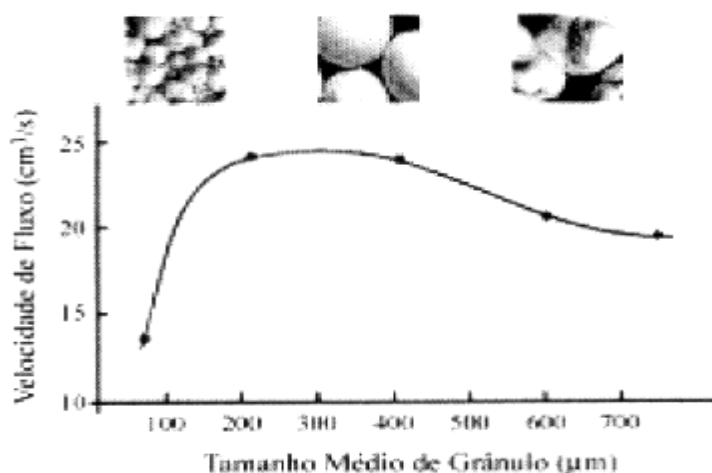


Figura 1.9 – Relação entre a fluidez e o tamanho de grânulo.

Verifica-se que as fracções de grânulos de tamanho intermédio, entre 125 e 500 μ m, são as que revelam maiores velocidades de fluxo como resultado da sua morfologia adequada (praticamente esféricas) e tamanhos relativamente grandes. Os grânulos de tamanho inferior apresentam uma velocidade de fluxo sensivelmente menor quando comparado aos resultados das demais fracções granulométricas, devido ao facto de que, fixando-se os demais factores, a fluidez da massa é reduzida à medida que se aumenta o número de pontos de contacto entre os grânulos por unidade de volume. Por outro lado, as fracções de grânulos com tamanhos superiores a 500 μ m apresentam velocidades de fluxo menores relativamente às fracções intermédias. Estes valores devem-se ao facto de que os aglomerados correspondentes a estas fracções são formados por grânulos grandes, aos quais, durante a etapa de secagem por atomização, grânulos menores se aderiram resultando em aglomerados de morfologia irregular.

Estudos demonstraram que a presença de uma pequena fracção (cerca de 5%) de aglomerados de pequeno tamanho, inferiores a 125 μ m na massa, reduz a fluidez. Isto deve-se ao facto de o número de pontos de contacto entre os aglomerados por unidade de volume ser sensivelmente aumentado, pois os grânulos de menor tamanho passam a ocupar os espaços não preenchidos pelos grânulos maiores.

A velocidade de fluxo varia também consoante a humidade da massa. À medida que se aumenta o teor de humidade (plastificante), a velocidade de fluxo diminui, sendo este efeito mais acentuado para valores superiores a 5-6% de humidade, que são os teores tipicamente utilizados pela indústria cerâmica. A diminuição da fluidez da massa com o aumento do teor de humidade é devida ao aumento das forças de adesão nos pontos de contacto existentes entre os grânulos, devido à tensão superficial da água.

A massa a ser empregue na compactação deve possuir uma densidade relativa ou “compacidade” elevada. A densidade relativa é definida como sendo a razão entre a densidade de preenchimento e a densidade real das partículas. A densidade relativa da massa depende dos poros intergranulares (espaços vazios entre os grânulos) e do volume de poros intragranulares (poros existentes no interior dos grânulos), ambos por unidade de volume do sólido. Uma baixa fluidez da massa resulta em uma baixa densidade relativa da massa vertida na cavidade do molde, ainda que a sua distribuição granulométrica seja adequada para um bom empacotamento.

Ainda que em princípio uma forma de reduzir estes espaços intergranulares durante o preenchimento seja utilizar distribuições granulométricas largas, este procedimento não deve ser empregue, já que pode originar problemas de uniformidade devido à segregação dos grânulos por faixas de tamanho. A razão volume de poros intragranulares/volume de sólido da massa, depende da forma e distribuição de tamanho das partículas que constituem os grânulos e das condições de processamento envolvidas na sua obtenção [41].

1.3.2.2.2 Aplicação da força de prensagem

Após o enchimento da matriz, segue-se a operação de aplicação da força de consolidação (Figura 1.8 b–e), que se inicia com o movimento de aproximação do punção superior e continua com a primeira prensada. Segue-se a subida do punção para desarejamento, e finalmente, a segunda prensada, em que a força da prensagem atinge o seu valor máximo. A força de prensagem máxima pode ser atingida em mais do que uma etapa (patamares de prensagem), utilizando, eventualmente, taxas de subida diferentes entre patamares, ou, noutro extremo, a força de prensagem pode ser aplicada de uma só vez, sem patamares intermédios (aplicação monotónica). Em algumas circunstâncias, nomeadamente nas situações em que a força máxima de prensagem, necessária para consolidar o objecto excede a capacidade da prensa, recorre-se à compactação cíclica, com vários ciclos de aplicação-alívio em que a força de prensagem se encontra muito aquém da capacidade máxima da prensa.

As variáveis desta etapa são a velocidade de aproximação do punção à matriz ou velocidade de aplicação da força de pré-compactação, o número e duração dos patamares de aplicação de força de compactação (intervalo de tempo em que a pressão se mantém constante), a velocidade de subida da força de compactação entre patamares, a força de compactação máxima e o número de ciclos de carga e descarga, no caso da aplicação cíclica da força de prensagem [31].

Quando o volume de material granulado contido no interior da matriz (rígida ou flexível) é submetido a uma tensão de compressão suficientemente elevada (unidireccional ou isostática), podem ocorrer os seguintes estados e mecanismos de compactação:

- Mecanismo I: Redução do volume ocupado pelos poros intergranulares e do seu volume através do deslocamento e reordenação dos grânulos.
- Mecanismo II: Redução do volume e tamanho dos espaços intergranulares por deformação plástica e/ou destruição dos grânulos, dependendo das características mecânicas do grânulo (dureza, deformabilidade, resistência mecânica). Neste mecanismo inclui-se o esmagamento de grânulos ocos, geralmente presentes nas massas cerâmicas.
- Mecanismo III: Diminuição do volume e tamanho dos poros intragranulares pelo deslizamento e reordenação das partículas de modo a alcançar um empacotamento mais denso.

Convém referir que a destruição e/ou a deformação plástica das partículas que constituem os grânulos na prática nunca ocorre em extensão apreciável, devido à natureza frágil e à elevada dureza das partículas que constituem os materiais cerâmicos.

Com base nas mudanças estruturais (volume e tamanho dos poros, compactação) a que é submetido o corpo com o aumento da pressão e levando-se em conta os intervalos de pressão em que predominam cada um dos mecanismos descritos, a compactação de um material granulado pode ser idealmente dividida em três estágios de compactação:

- Estágio I ou inicial,
- Estágio II ou intermédio,
- Estágio III ou final.

O estágio inicial estende-se desde o início da compactação do material até ao valor em que os grânulos atingem o grau máximo de empacotamento sem que ocorra a sua deformação ou destruição, que coincide na prática, com a chamada pressão aparente de fluência do grânulo, que se refere ao valor de pressão em que se inicia a deformação e/ou destruição dos grânulos.

O estágio intermédio corresponde ao intervalo de pressões que se estende desde a pressão de fluência até ao valor de pressão na qual a compactação do corpo coincide com a do grânulo. A maior parte da compactação que ocorre no corpo durante a etapa de prensagem dá-se neste estágio, através da deformação e/ou destruição dos aglomerados (mecanismo II). Conforme se aumenta a pressão de prensagem, aumenta a área de contacto entre os grânulos e a estrutura da peça vai-se tornando mais homogénea, ainda que se possa identificar claramente alguns grânulos. Paralelamente, ocorre a redução do volume e

tamanho dos poros intergranulares. Durante todo o processo, a distribuição do tamanho dos poros é bimodal e praticamente toda a redução da porosidade é devida à eliminação da porosidade intergranular. A porosidade intragranular permanece praticamente inalterada.

Por último, o estágio final inicia-se quando o grau de compactação do corpo se iguala ao do grânulo. Teoricamente, neste ponto desaparece toda a porosidade intergranular e a distribuição do tamanho dos poros é monomodal. Como consequência, neste estágio o aumento da compactação do corpo só pode decorrer da eliminação da porosidade intragranular, através do deslizamento e reordenação das partículas (mecanismo III). Com o aumento da pressão, diminui-se o volume e tamanho dos poros, as interfaces entre os grânulos vão-se tornando imperceptíveis e a microestrutura da peça é cada vez mais homogênea. Ocorre relativamente pouca densificação neste estágio, especialmente a altas pressões (acima de 30/40MPa) e quando as partículas que se compactam são duras e frágeis, como ocorre na maioria dos materiais cerâmicos. A maior parte da carga aplicada neste estágio provoca uma compressão elástica do material, que se armazena sob a forma de energia elástica, vindo a ser libertada com a retirada da carga.

De uma maneira geral, a compactação final da peça, por mais que se aumente a pressão de prensagem, é sempre inferior à compactação que corresponderia ao empacotamento mais denso possível das partículas. Isto deve-se a um dos seguintes motivos:

- i) a formação de empacotamentos irregulares e porosos de partículas que resistem às altas pressões devido à sua fragilidade e dureza, ainda existindo entre elas altíssimas forças de fricção.
- ii) Em altas pressões, que correspondem a baixas porosidades, se o conteúdo de ligantes e plastificantes líquidos é elevado, pode ocorrer saturação dos poros da peça pelos mesmos, impedindo a compactação.

Na verdade, os intervalos de pressão onde actuam cada um destes mecanismos não estão tão claramente definidos, uma vez que com frequência dois deles se verificam simultaneamente. De facto, o fluxo e a reordenação de grânulos pode vir acompanhado da deformação plástica e destruição dos mesmos (sobreposição dos mecanismos I e II). Da mesma forma, é frequente que o início do processo de redução da porosidade intragranular (mecanismo III) ocorra antes da eliminação total da porosidade intergranular através do mecanismo II [44].

A influência da velocidade de aplicação da força de pré-compacção não é um assunto pacífico. Segundo uma das correntes de opinião, se a velocidade de aplicação da força for grande, o ar que se encontra no seio do granulado na matriz é rapidamente comprimido e geram-se correntes de escape, com uma velocidade suficiente para arrastar as partículas mais finas para a periferia da matriz, que podem impermeabilizar as camadas superiores e dificultar a remoção do ar do interior. Segundo a outra corrente de opinião, os efeitos das correntes de escape só se fazem sentir enquanto as partículas do granulado na matriz tiverem alguma liberdade de movimento, o que acontece mais dificilmente se o sistema sofrer alguma compactação. Daí que a velocidade de aplicação da força de pré-compacção deva ser elevada, de modo a evitar que os efeitos das correntes de escape se façam sentir numa grande extensão. O desarejamento por pré-compacção deve ser realizado na maior extensão possível, mas sem que isso introduza heterogeneidades no granulado dentro da matriz, e daí que pensemos que os resultados atingidos com uma ou outra solução estejam dependentes das características do granulado.

Após a pré-compacção, os efeitos da presença do ar comprimido fazem-se sentir através da expansão do compacto na direcção vertical, quando o punção de aplicação sobe e cria espaço entre as paredes da matriz e o punção, para o escape do ar. Se a subida for excessivamente rápida, a expansão do compacto, na direcção vertical, será igualmente rápida e o desarejamento incompleto. O ar retido é então comprimido no interior do compacto nas fases posteriores da prensagem, o que dificulta a densificação e origina expansões significativas nas direcções vertical e transversal, na fase de alívio da força de prensagem, que poderão originar fissuras e dificuldades na extracção.

1.3.2.2.3 Alívio da força de prensagem

Depois de consolidada a forma, por efeito da aplicação da força de prensagem, esta é aliviada e ocorre a subida do punção de aplicação no caso da prensagem unidireccional, ou cessa a deformação da membrana, no caso da prensagem isostática. A variável de operação mais importante é a velocidade de diminuição da força de prensagem (prensagem unidireccional) ou da pressão (prensagem isostática). Se o alívio da força de prensagem for muito rápido, esta pressão mantém-se durante alguns segundos no interior do compacto, devido à sua baixa permeabilidade. Mesmo de fraca amplitude, aquela pressão é muitas vezes suficiente para ultrapassar a resistência das ligações entre as partículas e provocar o

aparecimento de laminações e outros defeitos, os quais podem ser evitados recorrendo às seguintes medidas:

- Desarejando eficazmente o granulado antes de aplicar a força de compactação;
- Optimizando o perfil de aplicação e alívio da força de prensagem, nomeadamente diminuindo a velocidade de alívio a partir dos 10bar, de modo a que haja tempo suficiente para a saída do ar e se evite o efeito da sua expansão no interior do compacto;
- Na prensagem uniaxial, realizando uma extracção assistida, em que o punção de aplicação da carga sobe ao mesmo tempo que o compacto, exercendo sobre ele uma ligeira pressão;
- Escolhendo o sistema ligante-plastificante mais adequado para uma situação particular de prensagem [31].

1.3.2.2.4 Extracção

A compressão elástica da massa inicia-se no estágio intermédio do processo de compactação e aumenta consideravelmente no estágio final. Esta energia elástica, que permanece armazenada na peça durante a fase de compactação começa a ser dissipada à medida que se retira a carga e se extrai a peça, provocando um aumento das suas dimensões. Apesar de uma pequena expansão de extracção ser necessária, pois favorece o deslocamento entre o punção e a peça durante a extracção, se o aumento das dimensões se dá de forma excessiva ocasiona com frequência problemas e defeitos nas peças. Considera-se aceitável uma expansão de extracção linear inferior a 0,75% [45].

A extracção ou injeção é a última etapa da prensagem e constitui sempre uma fase delicada do processo. Na prensagem isostática e quasi-isostática, quando cessa a aplicação da pressão, a parte flexível do molde retoma a posição de repouso e descola da peça conformada, libertando-a completamente. Neste caso, depois de cessar a aplicação da carga, remanescem no compacto apenas tensões residuais associadas ao processo de conformação. Na prensagem unidireccional, após cessar a aplicação da carga pelos punções, o objecto conformado, retido na matriz, fica sujeito às tensões normais à

superfície lateral, geradas na fase final de compactação, cujo valor diminui, apenas ligeiramente, quando cessa a aplicação da força de consolidação, devido à expansão elástica do prensado na direcção vertical. A extracção é realizada pela subida do punção inferior na direcção perpendicular à destas tensões, o que gera uma força de atrito que se opõe ao movimento de extracção do objecto, podendo originar fissuras, deformações e desgaste acentuado das ferramentas. Se os pós e os granulados têm tendência a aderir ao metal dos moldes, nomeadamente quando a humidade é elevada e os ligantes são fortemente adesivos, os punções são aquecidos. Outras vezes, para além do aquecimento, os punções são revestidos com um material elástico, que distende durante a aplicação da força de compactação e contrai quando cessa a aplicação, libertando as partículas aderentes e mantendo os punções limpos.

Terminada a extracção do objecto conformado, o ciclo de funcionamento da prensa repete-se [31].

1.3.2.3 Caracterização dos sistemas particulados para prensagem

Do ponto de vista físico, uma das características mais importantes dos sistemas cerâmicos é a sua elevada área específica, a que se associa um muito pequeno tamanho de partícula, com dimensões micrométricas ou sub-micrométricas. Nesta escala, as forças superficiais assumem um papel de relevo no comportamento dos sistemas, levando-os a associarem-se em unidades de maior dimensão, com um tamanho médio que é, pelo menos, uma ordem de grandeza mais elevada do que a das partículas primárias que lhe deram origem. Aquelas forças de superfície são, normalmente, de fraca amplitude (forças de Van der Waals e forças derivadas da tensão superficial do líquido nas pontes entre as partículas), o que confere a esses conjuntos uma fraca resistência mecânica à deformação. Estas associações de partículas, facilmente deformáveis por esforços mecânicos, constituem os *aglomerados*. Quase sempre, os tratamentos térmicos de calcinação, associados à síntese dos sistemas, promovem a consolidação destes aglomerados (com dimensão e resistências variadas) e a formação de outros, através do aparecimento de ligações sólidas fortes entre as partículas primárias, gerando sistemas de menor área específica, maior tamanho médio de partícula e menor porosidade. Estas associações de partículas, com ligações sólidas fortes e dimensão média da mesma ordem de grandeza dos aglomerados que lhe deram origem, apresentam

resistências mecânicas muito mais elevadas do que a dos aglomerados originais, e são designadas por *agregados*.

Os aglomerados e os agregados representam sempre perturbações de homogeneidade dos sistemas, sendo imperioso diminuir o seu tamanho ou modificar a sua morfologia. No processamento cerâmico, isto é conseguido através das operações de dispersão, de moagem e de mistura, normalmente realizadas na presença de líquidos de processamento e com recurso a aditivos modificadores das propriedades de superfície. É também nesta fase que, na maioria das situações, se adicionam aos sistemas os auxiliares de prensagem, como os ligantes, os plastificantes e os lubrificantes. O excesso de líquido de processamento é eliminado em operações de filtração e secagem, que reaglomeram as partículas e lhe conferem uma forma física inadequada às operações de prensagem. E não basta desagregar o sistema resultante para o tornar apto à prensagem, pois o resultado final será sempre um sistema de partículas, com tamanho e formas muito variadas, que apresentam uma fraca aptidão à prensagem. A sua utilização agrava as heterogeneidades na distribuição da densidade nos compactos, e na cozedura, ocorrem retracções diferenciais, entre os aglomerados e as partículas finas vizinhas, o que origina a formação de poros de grandes dimensões, com morfologias variadas. É a partir destes defeitos que, normalmente, tem início a degradação mecânica dos materiais cerâmicos, em situações de solicitação mecânica. Daí que, hoje em dia, a conformação de materiais cerâmicos por prensagem esteja sempre associada à utilização de granulados [31].

1.3.2.4 Preparação da massa e aditivos de prensagem

A preparação da massa tem por objectivos:

- Proporcionar uma mistura íntima e homogénea das matérias-primas (bem como dos aditivos);
- Adequar a massa para a etapa de prensagem.

Para que a operação de prensagem se desenvolva de modo adequado é imprescindível que a massa possua, entre outras, as seguintes características:

- Uma elevada fluidez, para que durante a fase de preenchimento das cavidades do molde, cuja dosagem se realiza por medida de volume, a massa escoe rapidamente e preencha o molde de maneira homogênea e reprodutível;
- Uma elevada densidade de preenchimento, para que a quantidade de ar a ser expulsa durante a fase de compactação seja mínima.

Estes dois primeiros requisitos implicam que a massa deverá ser constituída por grânulos de geometria esférica, ou aproximadamente esférica, de tamanho superior a 60µm, e de textura o mais lisa possível.

As características mecânicas dos grânulos, tais como dureza, resistência mecânica e plasticidade, devem ser adequadas. Os grânulos devem ser suficientemente moles e deformáveis, para que durante a fase de compactação, em pressões moderadas, se deformem plasticamente, facilitando o deslizamento das partículas que o compõe. Por outro lado, os grânulos não podem ser tão frágeis, moles e deformáveis ao ponto de se romperem, deformarem ou aglomerarem uns aos outros durante as operações de armazenagem e transporte que antecedem a etapa de prensagem.

As características mecânicas dos grânulos, da mesma forma que nas peças conformadas, dependem, sobretudo, da sua porosidade e do tamanho das partículas primárias que os compõem e da natureza e resistência das ligações químicas que se estabelecem entre elas. Esta última propriedade pode ser alterada mediante o emprego de aditivos. Desta forma, os aditivos a serem utilizados, bem como a proporção em que são adicionados à massa deverão ser definidos tendo em vista o efeito que possam exercer sobre o comportamento mecânico tanto dos grânulos como da peça conformada. A definição da mistura de aditivos a ser utilizada é uma operação complicada, uma vez que uma determinada mistura pode ser bastante adequada a uma determinada fase da operação de prensagem, e ao mesmo tempo apresentar sérios inconvenientes para a execução de outras etapas, ou mesmo para as características mecânicas da peça conformada a verde.

As massas são obtidas geralmente através de secagem por atomização de uma suspensão de matérias-primas (via húmida), à qual se adicionam normalmente desfloculantes, ligantes, plastificantes e, em alguns casos, lubrificantes. Na Tabela 1.1 são descritos os aditivos mais empregues pela indústria cerâmica.

Tabela 1.1 – Aditivos empregues industrialmente na prensagem de massas [41].

| Produto | Ligante | Plastificante | Lubrificante |
|----------------------------|--|--------------------------------|--|
| Alumina | P.V.A. ^a | Polietilenoglicol ^b | Estearato de magnésio |
| Substratos de alumina | Polietilenoglicol ^c | Nenhum | Talco ^d , Argila ^d |
| MnZn Ferrites | P.V.A. ^a | Polietilenoglicol ^b | Estearato de zinco |
| Titanato de bário | P.V.A. ^a | Polietilenoglicol ^b | |
| Esteatite | Cera microcristalina, argila ^d | Água | Cera, Talco ^d , Argila ^d |
| Revestimentos cerâmicos | Argila ^d | Água | Talco ^d , Argila ^d |
| Porcelana de mesa | Argila ^d , polisacarídios | Água | Argila ^d |
| Refractários | Lignosulfatos de cálcio-magnésio | Água | Estearato |

Legenda: a = de baixa viscosidade; b = de baixo peso molecular (400); c = de alto peso molecular (20.000); d = de tamanho coloidal.

Os ligantes orgânicos têm a função de conferir ao grânulo e à peça conformada uma resistência mecânica suficiente, e devem ser empregues em proporções inferiores a 5% em peso. Os plastificantes aumentam a deformabilidade do ligante e reduzem a sua capacidade de adsorção da humidade ambiente. A humidade, normalmente, actua como plastificante secundário, factor pelo que a sua quantidade adsorvida no intervalo entre as etapas de granulação e prensagem deve ser controlada. O lubrificante tem como funções reduzir a fricção entre os grânulos da massa e a parede do molde durante a etapa de compactação, e também reduzir o atrito entre a peça conformada e a parede do molde durante a etapa de extracção da peça. Os lubrificantes podem ser adicionados durante a formação dos grânulos ou posteriormente, como forma de recobrimento.

No caso dos aditivos orgânicos, como o PVA, a proporção a ser utilizada é limitada pelo factor custo, que incide tanto no preço do aditivo, como também no custo indirecto de eliminação associado à sua combustão durante a etapa de queima [41].

1.4 Produção de geopolímeros

1.4.1 Breve apresentação dos geopolímeros

A reconhecida durabilidade dos cimentos e argamassas antigas, patentes em monumentos da Antiguidade Clássica (Egipto, Síria, Grécia e Roma) e mesmo de tempos mais remotos (existem na cidade de Jericó argamassas com cerca de 9000 anos ainda em serviço e em excelente estado de conservação) quando comparada com o relativamente fraco desempenho da generalidade dos cimentos actuais, que se degradam e alteram ao fim de umas poucas dezenas de anos, tornou premente a necessidade de investigar adequadamente a natureza daqueles produtos [46].

De facto existem diferenças significativas em termos de constituição química entre as argamassas antigas e as que se podem hoje fabricar à base do chamado Cimento Portland (CP). Os produtos antigos não só apresentam melhor comportamento físico e apreciável resistência mecânica, como são também mais resistentes à acção dos ácidos, bases e a ciclos de gelo-degelo, ou de molhagem-secagem, situações em que a compacidade e a permeabilidade à água desempenham, como se sabe, papel relevante [46-48].

Glukhovsky (Ucrânia) [47], foi o primeiro a alertar para o facto de os cimentos antigos serem constituídos maioritariamente por uma matriz de natureza zeolítica, com predominância para a analcima e a sodalite, podendo estar, ou não, associadas a geles cálcicos do mesmo tipo que no CP, embora com constituição diferente [49,50]. Verificou ainda que esta matriz estável era o resultado de uma conversão a longo prazo de fases primárias, em condições de humidade e temperatura bem determinadas [47,51]. E é esta matriz zeolítica que proporciona a durabilidade dos cimentos antigos [48,52,53].

Os zeólitos são minerais cristalinos naturais, compostos por alumino-silicatos hidratados de metais alcalinos (Na, K) e alcalino-terrosos (Ca, Mg), que se formaram essencialmente quando cinzas vulcânicas se depositaram em ambientes lacustres alcalinos. É possível reproduzir em laboratório a sua síntese, obtendo-se zeólitos sintéticos que não encontram, necessariamente, correspondência em todos os zeólitos naturais.

Importa referir algumas desvantagens do CP de modo a justificar e melhor compreender a necessidade de criar materiais alternativos, como os geopolímeros.

Desvantagens do Cimento Portland:

- Consumo energético muito elevado na fase de fabrico;
- Forte promotor de poluição (por cada kg de clínquer produzido liberta-se um kg de CO₂ para a atmosfera);
- Responsável por cerca de 6% do efeito de estufa associado à libertação de anidrido carbónico na atmosfera;
- São sensíveis a agressões como as de sulfatos que promovem reacções expansivas;
- Está sujeito a fenómenos de carbonatação por combinação do CO₂ atmosférico com o hidróxido de cálcio livre, baixando o pH que garante a protecção das armaduras de betão armado;
- É a sede de reacções alcalis-agregados, lentas mas fortemente expansivas;
- É permeável aos cloretos, o que facilita também o ataque às armaduras;
- Excessiva dependência de uma distribuição granulométrica muito específica, muito controlada;
- Baixa reactividade com materiais finos, como argilas ou pó de pedra, cuja presença deve ser minimizada ou mesmo eliminada [46].

Foi já verificado que a reutilização dos resíduos de betão degradam as propriedades mecânicas dos materiais obtidos, assim como requerem maiores quantidades de água na sua concepção, não se apresentando como uma via favorável [54].

Estes factores justificam a necessidade de desenvolver materiais alternativos que permitam uma maior gama de soluções, conservando propriedades mecânicas e físico-químicas adequadas, usando matérias-primas mais baratas e que evitem, de alguma forma, os problemas resultantes da exploração contínua dos recursos naturais.

Os geopolímeros, termo proposto por Davidovits [55], dada a semelhança da sua reacção com a síntese de polímeros orgânicos de condensação, relativamente às condições hidro-térmicas iniciais, surgem como um sistema ligante, em alternativa ao CP, que pode ser obtido quer através de materiais naturais como também de subprodutos industriais, mediante determinados requisitos, como se verificará mais adiante.

Embora apresentem a mesma composição química que os zeólitos alumino-silicatados hidratados, os geopolímeros divergem destes no aspecto da estrutura que não é cristalina mas quase totalmente amorfa. Isto deve-se à diferença de velocidades de reacção entre os dois processos; lenta e em abundante fase aquosa (favorecendo a formação de cristais) nos zeólitos, rápida e com a fase líquida apenas indispensável à hidratação dos vectores de reacção nos geopolímeros, sendo assim praticamente amorfos.

Davidovits e seus colaboradores [55-58] têm-se dedicado ao desenvolvimento e aplicação de pastas zeolíticas e cimentos denominados de geopolímeros. Estudos comparativos entre cerâmicos antigos, cimentos e argamassas, demonstraram a excepcional durabilidade destes produtos geopoliméricos.

Os geopolímeros são constituídos por uma malha tridimensional em que os átomos de silício alternam com os de alumínio em coordenação tetraédrica, compartilhando todos os oxigénios (Figura 1.10).

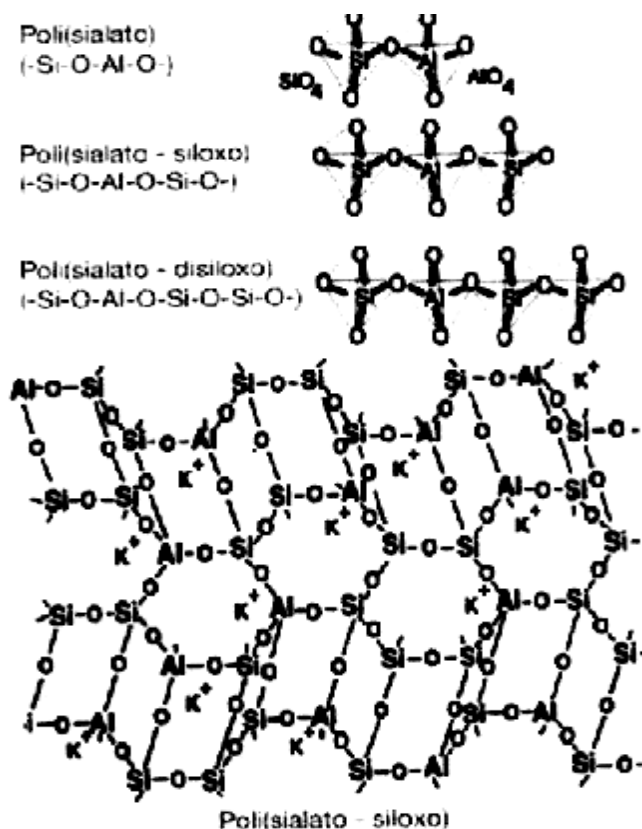


Figura 1.10 – Malha tridimensional dos geopolímeros (representação simplista) [46].

Como o alumínio (Al^{3+}) e o silício (Si^{4+}) têm coordenação 4 com o oxigénio (O^{2-}), isto é, estão ligados cada um a 4 átomos de oxigénio dispostos nos vértices de um tetraedro imaginário, gera-se um défice de carga (5^- no alumínio e 4^- no silício) que tem de ser compensado com catiões do tipo Na^+ , K^+ , Mg^{++} ou Ca^{++} para alcançar o equilíbrio eléctrico na matriz.

Três tipos básicos de estruturas geopoliméricas são propostas por Davidovits, consoante o monómero de repetição, como se pode verificar na Figura 1.11 e na Figura 1.12 [46].

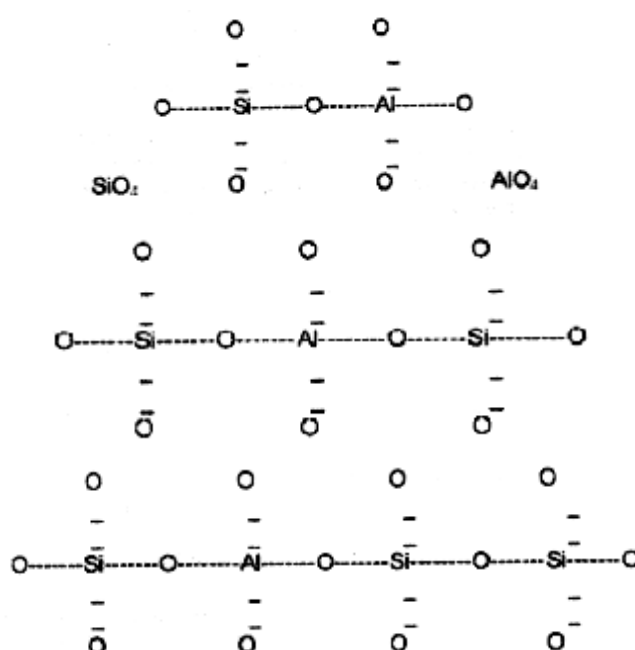


Figura 1.11 – Estruturas geopoliméricas consoante o monómero de repetição [46].

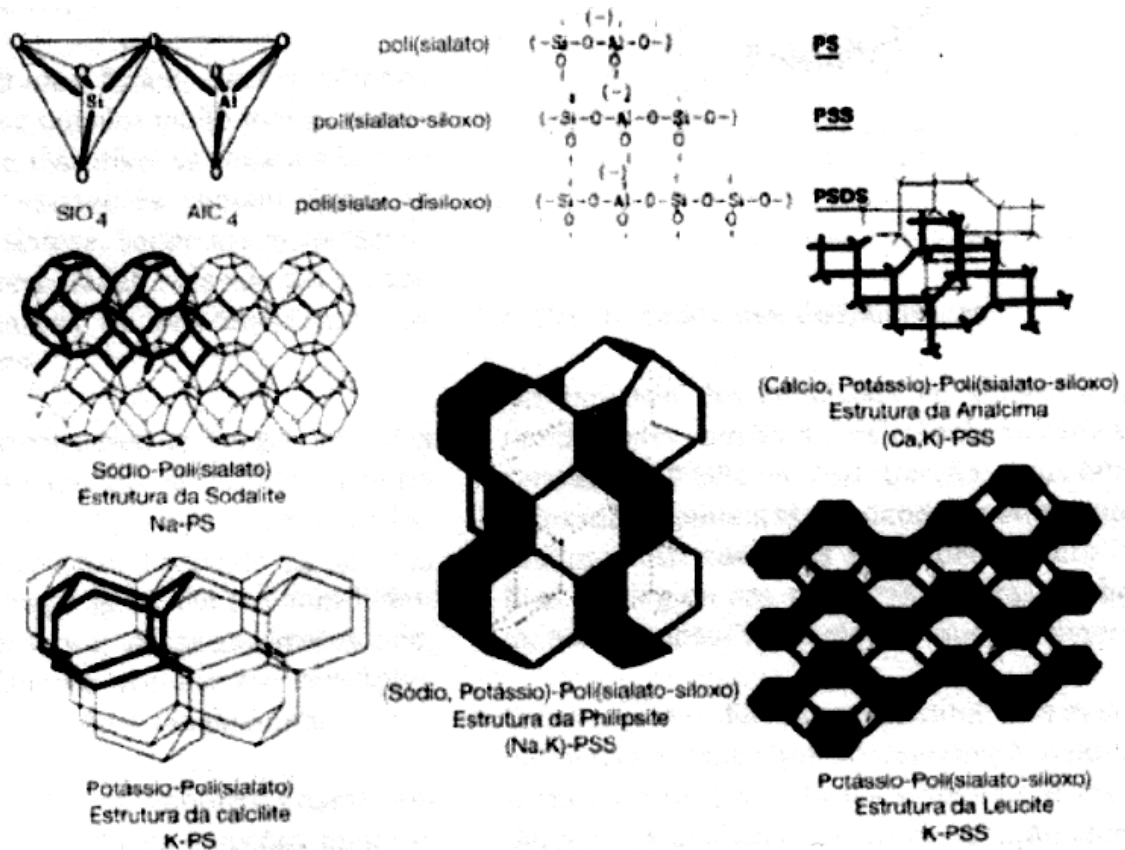


Figura 1.12 – Organização espacial correspondente às estruturas apresentadas, evidenciando as semelhanças com os zeólitos de síntese [46].

Os geopolímeros têm a seguinte fórmula empírica geral:

$$M_n [-(\text{Si}-\text{O}_2)_z - \text{Al} - \text{O}]_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$$

Onde M é o catião monovalente, de natureza alcalina, como Na, K, Li ou Cs; z é 1, 2 ou 3 e n é o grau de polimerização [59].

Pode dizer-se, de uma forma geral, que a activação alcalina (geopolimerização) consiste numa reacção de hidratação de alumino-silicatos com substâncias alcalinas ou alcalino-terrosas do tipo:

- hidróxidos (ROH , $\text{R}(\text{OH})_2$);
- sais de ácidos fracos (R_2CO_3 , R_2S , R_2F);
- sais de ácidos fortes (Na_2SO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$);
- sais silicatados do tipo $\text{R}_2(n) \cdot \text{SiO}_2$,

onde R é um íão alcalino do tipo Na, K, Li ou Cs [46].

Os geopolímeros formam-se pela co-polimerização de espécies de alumínio e silício individuais provenientes da dissolução da alumina e da sílica existentes na constituição química dos materiais precursores, em meio de elevada alcalinidade ($\text{pH} > 13$) e com a participação de silicatos alcalinos solúveis [60].

Estudos recentes [60] revelaram que todo o tipo de alumino-silicatos dotados de uma história térmica natural ou artificialmente provocada pode, com muito raras excepções, ser activado alcalinamente. Contudo, as características e propriedades dos diferentes produtos de activação não são necessariamente idênticas. A reacção de polimerização pode, por isso, ser manipulada através da selecção de materiais, explorando as suas propriedades estruturais, de superfície e composição química. Porém, o desenvolvimento de uma metodologia de geopolimerização de vários e diferentes materiais deixa sempre em aberto a aplicação desta tecnologia no tratamento de resíduos industriais [60,61].

Os padrões de reacção propostos [62] são semelhantes aos que conduzem à formação de zeólitos e precursores zeolíticos em que, Al e Si, inicialmente disponíveis para a solução, reagem um com o outro, em meio alcalino, para formar complexos polihidroxi-aluminosilicatos. De facto, parece existir uma certa semelhança nos processos de formação de zeólitos e geopolímeros, pois ambos os processos requerem materiais precursores reactivos de natureza alumino-silicatada e, além da concentração hidroxílica $[\text{OH}^-]$ ser frequentemente crítica, o mesmo acontece relativamente às condições de duração e temperatura da cura. No entanto, existem também diferenças evidentes nestes dois tipos de produtos a nível estrutural, como já foi referido.

Os materiais zeolíticos são conhecidos pela sua capacidade para a troca iónica, o que lhes permite, por exemplo, absorver certos resíduos químicos de natureza tóxica. Os geopolímeros comportam-se de modo similar aos zeólitos, pois imobilizam elementos perigosos dentro da matriz geopolimérica, e actuam também como uma pasta que converte resíduos semi-sólidos em sólidos adesivos [63]. Os elementos perigosos presentes nos resíduos, misturados com os componentes do geopolímero são “aprisionados” na rede tridimensional da matriz geopolimérica [64,65] embora não seja ainda totalmente

conhecida a via pela qual os catiões problemáticos ficam retidos na matriz – se por combinação química, se meramente em resultado da compensação eléctrica dos aniões de $[\text{AlO}_4]^{5-}$, ou inclusivamente pela acção conjunta dos dois mecanismos. Estudos anteriores [66] apresentaram valores muito baixos de lixiviação por águas correntes, parâmetro que deve ser sempre controlado já que as características finais dos produtos estão sempre dependentes da composição dos materiais de partida. Metais pesados como o cobre, arsénio, zinco, níquel, titânio, vanádio, crómio e outros, ficam assim aprisionados nos vazios da estrutura aberta dos geopolímeros [46].

Os cimentos e argamassas antigas, cuja análise permitiu compreender este “novo” sistema ligante, afinal já conhecido e vulgarizado na Antiguidade, demonstram a durabilidade excepcional dos cimentos zeolíticos, e são indicativos da resistência ao desgaste químico e físico que é esperada nos cimentos geopoliméricos modernos [67,68].

Para além da capacidade já referida de confinamento de iões perigosos [69-72], estes materiais são também promissores na substituição de material estrutural (como o betão de cimento Portland) e na construção de materiais de valor acrescentado através do tratamento e/ou reutilização de resíduos industriais.

1.4.2 Aplicações dos geopolímeros

Como aplicações principais, apontam-se a realização de betões de fundação, em estacas, sapatas e todas as obras enterradas, bases de pavimentos, estruturas em contacto com meios agressivos (em particular os marinhos), revestimentos de estruturas degradadas, muros de suporte e ainda o confinamento de matérias perigosas (metais pesados, produtos tóxicos, etc.) que podem associar-se a estas intervenções. Pode dizer-se que com a geopolimerização se associa inércia química dos produtos cerâmicos com a tenacidade que é característica dos betões de CP estando todas as aplicações em que os cerâmicos são usados, também abertas aos geopolímeros.

Do ponto de vista de processo industrial, a implementação desta tecnologia passa pela adaptação dos meios usualmente utilizados no fabrico do betão, tendo de ser respeitados determinados requisitos de mistura, compactação e cura muito próprios deste tipo de

materiais [73]. É fundamental o conhecimento prévio da composição química média dos subprodutos utilizados, já que a composição e taxa do activador deve ser ensaiada em função dessa informação. Diz-se ensaiada porque, apesar dos meios disponíveis para a análise dos fenómenos reactivos, existem ainda muitas questões por responder a propósito dos geopolímeros [46].

1.4.3 Materiais Precursores e Activação Alcalina

Grande parte dos resíduos, como cinzas volantes (de diversas fontes), solos contaminados, resíduos de construção e ainda certos materiais naturais como as cinzas vulcânicas ou os sedimentos finos depositados pelos rios em cheia, contêm elevados teores em sílica e alumina que podem ser usados como reagentes na reacção de geopolimerização [60,61,63,71,74-77]. Na maioria dos casos, apenas uma pequena parte da sílica e alumina presente na superfície da partícula é dissolvida e toma parte no processo de solidificação com a resultante imobilização de todos os metais pesados existentes.

Para que a geopolimerização dos resíduos ocorra em meio alcalino é necessário promover a dissolução do silício e do alumínio assim como hidrolisar as superfícies das partículas dos resíduos. A concentração de silício dissolvido pode ser artificialmente incrementada pela adição de silicatos solúveis, caso a dissolução não seja suficientemente rápida.

As reacções de superfície nas partículas dos resíduos, assim como o total envolvimento nas reacções de síntese, dependem de quatro factores fundamentais: a mineralogia, o teor de sílica e alumina, finura ou área superficial reactiva e morfologia. Estas propriedades poderão variar de partícula para partícula e consequentemente a estrutura como um todo raramente será homogénea [69].

Os materiais a estudar ao longo deste trabalho são subprodutos provenientes do processo produtivo de agregados leves, por expansão de argila a temperatura elevada, e são dotados de elevados teores em Al_2O_3 e SiO_2 apresentando-se, por isso, como promissores para aplicação desta tecnologia. Além do mais, estes subprodutos, que se dividem em dois grupos, finos e agregados, apresentam uma história térmica de desenvolvimento adequado,

o que lhes confere um elevado estado de entropia e portanto grande apetência para a combinação química.

De facto, a optimização do processo de activação alcalina (geopolimerização) passa pela satisfação de algumas exigências, em particular das razões molares de composição entre os principais óxidos, que devem situar-se entre os limites seguintes:

$$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 3,30 - 4,50$$

$$\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 0,20 - 0,48$$

$$\text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,80 - 1,60$$

No entanto, estas razões não são muito críticas quando se trata de resíduos, e são tomadas, geralmente, como referência para aproximar ou corrigir as composições [64]. Todavia, o conhecimento da composição química dos produtos (subprodutos) de que se dispõe é essencial, na medida em que a necessidade (eventual) de corrigir a própria composição para garantir um nível mínimo de eficácia na reacção e também a concentração/dosagem do activador são dependentes desta informação, como já foi referido [60].

A temperatura de síntese dos geopolímeros varia normalmente entre 25 e 80°C, não sendo necessário aplicar qualquer pressão, excepto quando se pretendem porosidades abaixo do normal nos produtos finais. Dependendo das condições de síntese, a integridade estrutural e resistência razoável são obtidas em curtos períodos de tempo, por vezes da ordem dos 60 minutos. Em grande parte dos casos, 70% da resistência à compressão final pode ser obtida ao fim de apenas 4 horas. Os valores de resistência mecânica à compressão simples podem rondar os 60 a 70MPa, e 7 a 8Mpa em flexão-tracção [46].

Em muitos trabalhos realizados [60, 61, 63, 74, 75, 78, 79] utilizaram-se como activadores alcalinos o hidróxido de sódio (NaOH), o hidróxido de potássio (KOH) e ainda soluções de silicato de sódio (Na₂SiO₄). A acção do hidróxido é predominante na dissolução da sílica, o silicato de sódio parece actuar mais como um ligante, que aumentando a disponibilidade em sílica solubilizada, acelera, por essa via, a reacção.

No desenvolvimento deste trabalho utilizou-se o hidróxido de sódio (NaOH), não sendo necessária a adição de silicato de sódio (Na₂SiO₃).

Foi estudada a concentração do activador de modo a permitir uma reacção adequada.

2 Realização experimental

2.1 Tratamento das matérias-primas e subprodutos industriais

As matérias-primas e subprodutos industriais foram recolhidos nos seus locais de origem, posteriormente foram caracterizados e preparados para os diversos processamentos utilizados, como será apresentado a seguir.

2.1.1 Argilas

As argilas utilizadas em diversos ensaios foram: argila vermelha (Bustos) e argila amarela (Aguada), com 15,4% e 19,0% de humidade respectivamente, fornecidas pela Cerâmica das Quintãs, fabricante de tijolos para a construção civil.

Estas argilas foram inicialmente secas numa estufa a 110°C, em seguida procedeu-se à remoção manual de impurezas de maiores dimensões e à desagregação da argila em moinho de mandíbulas e de martelos até uma granulometria abaixo de 2,0mm e 0,5mm, com o intuito de estudar a variação de granulometrias.

2.1.2 Areia

A areia, com 10% de humidade e 225µm de tamanho médio de partícula, foi também cedida pela Cerâmica das Quintãs, sendo posteriormente seca em estufa a 110°C.

2.1.3 Rejeitados de leca

Os Rejeitados de leca, com 8,8% de humidade, foram secos em estufa a 110°C, e moídos também em moinhos de mandíbulas e de martelos até uma granulometria média de 2mm e 0,5mm, valores estes, garantidos pelo crivo acoplado aos moinhos.

Foram também utilizados, em alguns ensaios, materiais tal como foram recebidos, sem qualquer fraccionamento, havendo apenas uma separação entre granulometrias.

2.1.4 Pó de aspiração e pó de crivagem

Os pós de aspiração e de crivagem foram utilizados tal como foram recebidos, já que são constituídos por partículas de granulometria muito fina. Foram submetidos a uma secagem para eliminar a humidade residual (2,2% e 0,9%, respectivamente).

2.1.5 Fracção 0/3mm

A fracção 0/3mm foi também utilizada tal como foi recebida, sendo somente submetida a secagem a 110°C, de modo a eliminar a humidade (cerca de 1%).

2.2 Técnicas de caracterização dos materiais

2.2.1 Caracterização mineralógica

A caracterização mineralógica qualitativa das matérias-primas foi efectuada por difracção de raios-x, num difractómetro com monocromador de grafite e aquisição directa de dados.

Estas análises foram realizadas após secagem das amostras a 45°C e passagem ao peneiro de 75µm, sem que previamente fossem sujeitas a qualquer fraccionamento granulométrico.

2.2.2 Análises térmicas

Foram também efectuadas uma análise térmica diferencial e gravimétrica a uma composição.

A análise térmica diferencial (ATD) consiste no aquecimento da amostra a uma taxa de aquecimento constante, juntamente com uma substância termicamente inerte (α -Al₂O₃) registando as diferenças de temperatura entre o padrão e a amostra em estudo. Quando ocorrem transformações endotérmicas ou exotérmicas nas amostras em estudo, estas aparecem sob a forma de picos em sentidos opostos na curva termodiferencial.

A análise termogravimétrica (ATG), consiste na medição das variações de peso da amostra, quando a temperatura aumenta a uma taxa pré-definida, cujo interesse não se limita somente à identificação dos minerais argilosos, mas também aos minerais associados presentes sob a forma de hidratos ou carbonatos e matéria orgânica.

Os ensaios de ATD/TG foram realizados a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até à temperatura de 1000°C em atmosfera de azoto seco num equipamento Labsys Setaram TG-DTA/DSC, France (T_{max}=1600°C).

2.2.3 Caracterização química

A caracterização química dos materiais consistiu na determinação da composição química (óxidos de elementos principais) através do método de fluorescência de raios-x, tendo a perda ao rubro sido determinada pelo método gravimétrico por calcinação a 1000°C.

O método de fluorescência de raios-x (FRX) baseia-se na excitação dos elementos presentes na amostra, através de um feixe policromático de raios-x. As radiações emitidas pelos elementos são dispersas por cristais monocromadores, para que a radiação característica de cada elemento seja captada em detectores tipo. A concentração de cada elemento é determinada por comparação entre a intensidade da linha característica e a intensidade da mesma linha numa amostra padrão que contém o elemento em análise com concentração conhecida.

A perda ao rubro (PR) é efectuada colocando uma massa conhecida da amostra num cadinho de platina, seguida de calcinação numa mufla laboratorial a 1000°C durante uma hora. A percentagem da perda ao rubro é calculada pela equação 2.1.

$$\%PR = \frac{m1 - m2}{m1} \times 100 \quad (\text{eq. 2.1})$$

Onde $m1$ e $m2$ representam as massas (g) da amostra antes e depois da calcinação, respectivamente.

O teor em flúor nas matérias-primas foi determinado por potenciometria com eléctrodo iónico selectivo, após solubilização das amostras por fusão.

2.2.4 Caracterização física

A caracterização física dos materiais envolveu análise granulométrica e determinação do índice de plasticidade (para os materiais plásticos).

A análise granulométrica foi efectuada ao material integral, com separação por via húmida da fracção superior a 230mesh (63µm). Às suspensões passadas a este peneiro realizou-se a análise por absorção de raios-x, enquanto ao material retido a análise foi efectuada por peneiração a seco.

O índice de plasticidade foi determinado pelo método de Atterberg e pelas curvas tensão/deformação.

O índice de Atterberg baseia-se no pressuposto de que uma argila mais plástica precisa de mais água para desenvolver plasticidade do que outra menos plástica. O índice de plasticidade de Atterberg é dado pela equação 2.2.

$$\text{IPA} = L_I - L_P \quad (\text{eq. 2.2})$$

Em que o *limite plástico* (L_P) é o teor de água, expresso em percentagem do peso de massa seca a 110°C, acima do qual a massa argilosa pode ser enrolada em rolos, com cerca de 3-4mm de diâmetro e 15cm de comprimento, e em que o *limite líquido* (L_I) é o teor de água, expresso em percentagem do peso de massa seca a 110°C, acima do qual a massa flui como um líquido quando ligeiramente agitada.

A determinação do limite líquido é feita no aparelho denominado Concha de Casagrande, aparelho que consiste numa calote esférica de latão, num dispositivo mecânico accionado por uma manivela que permite fazer levantar e cair a calote de uma altura regulável sobre uma base dura e num riscador com características particulares.

Mistura-se muito bem uma pequena amostra do material com água até se obter a consistência de uma massa que permita que lhe seja dada a forma de uma bola que se coloca na calote e na qual se faz um sulco com o riscador. Depois acciona-se a manivela fazendo erguer e cair a calote até as duas porções em que a amostra foi dividida pelo riscador entrarem em contacto pela parte inferior do sulco e anota-se o número de pancadas necessárias para o efeito. Retira-se da amostra uma pequena porção onde se avalia o teor de humidade, colocando numa estufa a 110°C até se atingir peso constante. Fazem-se quatro ensaios em quatro amostras com diferentes teores de humidade. Traça-se a curva que relaciona o teor de humidade (em escala aritmética) com o correspondente número de pancadas (em escala logarítmica) e por interpolação obtém-se o teor da humidade correspondente a 25 pancadas que representa o limite líquido do material em estudo [36,37].

No entanto, este método não é muito preciso, uma vez que depende muito da habilidade do operador. Por isso, foi efectuada a determinação da plasticidade dos materiais plásticos a partir de curvas tensão/deformação, por compressão plástica.

Neste método, um corpo de prova cilíndrico previamente moldado (com 3,3cm de diâmetro e 4,3cm de altura) é sujeito a um teste de compressão, a velocidade constante, e até um máximo de deformação de cerca de 70% (ou até se atingir o limite da célula de carga) [38,80].

2.2.5 Caracterização tecnológica

De acordo com a técnica de processamento utilizada, prepararam-se as amostras e procedeu-se à sua caracterização, como será descrito a seguir.

2.2.5.1 Preparação de amostras

2.2.5.1.1 Processamento por extrusão

Uma vez que se dispunha de pasta de fabrico de tijolo já misturada, procedeu-se à sua conformação a fim de ser utilizada como referência – Pasta Padrão. Convirá aqui referir que as condições de preparação/extrusão fabris são muito mais exigentes e optimizadas (p.ex., desarejamento mais completo), pelo que os resultados deverão ser ligeiramente superiores aos de composições preparadas/manipuladas no laboratório. No entanto, estas diferenças não são muito significativas.

Os provetes foram conformados numa fieira laboratorial com dispositivo de vácuo, com teores de humidade entre 18 e 20%. A seguir foram secos gradualmente até 110° C.

A cozedura foi realizada em forno eléctrico programável às temperaturas de termopar de 850°, 950° e 1050°C, num ciclo de cozedura como o indicado na Figura 2.1.

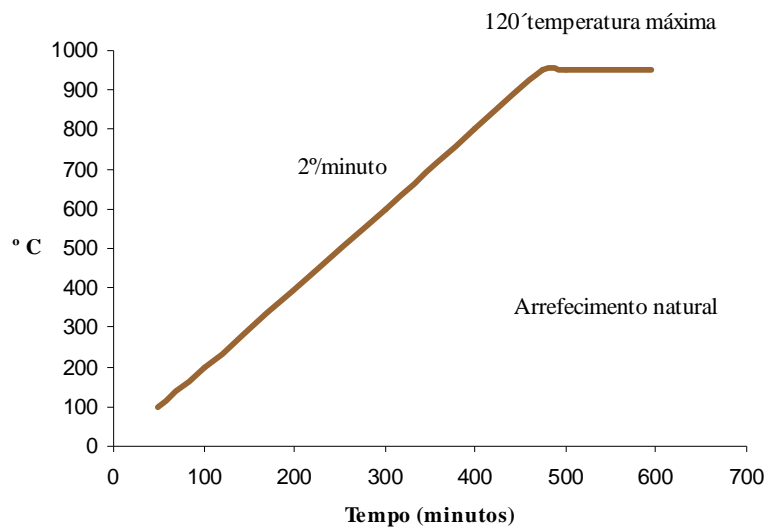


Figura 2.1 – Ciclo de cozadura utilizado.

Posteriormente, as amostras foram caracterizadas consoante os parâmetros tecnológicos mais relevantes: retração linear, resistência mecânica e absorção de água, aparecimento de defeitos à superfície (coração negro e eflorescências) aquando da adição ou substituição dos subprodutos industriais em favor dos recursos naturais.

Os rejeitados e os pós de aspiração e de crivagem, foram incorporados na pasta por substituição do material inerte (areia), como se pode ver na Tabela 3.8.

Inicialmente, adicionou-se à pasta padrão uma percentagem (10%) de cada um dos subprodutos a utilizar separadamente. Em seguida adicionaram-se todos os subprodutos substituindo uma parte da areia, 7% de subprodutos e 3% de areia em relação aos iniciais 10% de areia. Esta substituição teve em atenção a cadência destes subprodutos na unidade onde são produzidos, sendo introduzidos nas percentagens de 5% de rejeitados de leca, 1,5% de pó dos filtros e 0,5% de pó de crivagem, perfazendo um total de 7% de subprodutos.

2.2.5.1.2 Processamento por prensagem

Para este tipo de processamento, foram também moídas em moinhos de mandíbulas e de martelos até às granulometrias de 2,0mm as argilas e de 0,5mm e 2,0mm os rejeitados (dois lotes diferentes de forma a analisar a influência da granulometria), sendo os restantes materiais utilizados tal como foram recebidos, sem qualquer fraccionamento.

Foram todos devidamente secos a 110°C em estufa laboratorial, sendo posteriormente pesados nas proporções determinadas para as diferentes formulações, e finalmente misturados num agitador mecânico. Por fim adicionou-se a água por pulverização, evitando assim a formação de aglomerados e voltou a misturar-se. As composições (Tabela 3.13) ficaram em recipiente fechado durante 48h a fim de garantir uma distribuição de humidade homogénea (teores de humidade desde 3,0 a 10,0%).

A conformação foi efectuada por prensagem unidireccional, numa prensa manual, com dois moldes de 10cm×10cm, sendo a alimentação também manual.

As amostras foram cozidas em forno eléctrico programável com o ciclo de cozedura apresentado na Figura 2.1.

2.2.5.1.3 Processamento por activação alcalina (geopolimerização)

Para este processo, utilizaram-se apenas os subprodutos da fabricação de argila expandida, sem qualquer adição de materiais naturais (argilas). Também aqui os rejeitados foram moídos até 0,5mm em moinhos de mandíbulas e de martelos, sendo os restantes (pós de aspiração, pós de crivagem e fracção 0/3mm) utilizados tal como foram recebidos. Todos os materiais foram devidamente secos a 110°C e arrefecidos antes de qualquer mistura.

Preparou-se uma solução alcalina de hidróxido de sódio na concentração de 5M, 10M e 15M.

A mistura foi feita com algum cuidado, introduzindo-se primeiro a fase líquida (activador) e depois, lentamente, o resíduo em pó, misturando bem até se obter uma pasta homogénea. Garantiu-se um mínimo de 10 minutos de tempo de amassadura. Seguidamente foi misturada a fase mais grosseira (fracção 0/3mm), nas composições em que foi empregue. Realizaram-se então corpos de prova em moldes com as dimensões 4×4×16cm, que foram desmoldados após 24h e imediatamente envolvidos com filme de polietileno até à data de ensaio. A cura das amostras ocorreu à temperatura e atmosfera ambiente.

Avaliou-se a resistência mecânica à flexão e compressão, fez-se a caracterização microestrutural por microscopia electrónica de varrimento (SEM), realizaram-se análises térmicas diferenciais e gravimétricas e avaliou-se a densidade aparente, condutividade térmica e ainda a composição mineralógica por difracção de raios-x.

2.2.5.2 Determinação da retracção linear

A retracção linear verde-seco, que ocorre quando um corpo cerâmico é seco a partir da consistência normal, é vulgarmente expressa em percentagem relativamente ao comprimento original em verde, é determinada pela equação 2.3.

$$\%RL = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \times 100 \quad (\text{eq. 2.3})$$

Onde l_0 é o comprimento inicial do provete húmido e l_1 é o comprimento do provete seco. Durante a cozedura ocorre a densificação do corpo, e consequentemente retracção. A retracção do corpo cozido é calculada em percentagem, através da razão entre a diferença dos comprimentos em seco e em cozido e o comprimento em seco, de acordo com a equação 2.4.

$$\%RL = \frac{l_1 - l_2}{l_1} \times 100 \quad (\text{eq. 2.4})$$

Onde l_1 é o comprimento do provete seco e l_2 é o comprimento do provete após a cozedura.

2.2.5.3 Determinação da resistência mecânica à flexão

Os testes de resistência mecânica foram efectuados de acordo com a norma ISO 10545-4 (1994), em provetes secos a 110°C e em provetes cozidos.

Os provetes são apoiados em dois suportes afastados de uma determinada distância e sujeitos a uma carga crescente até à ruptura. Tendo em conta a carga máxima aplicada, P_f (N), a distância inter-apoios, l (mm), e as dimensões da secção transversal dos provetes, é possível calcular o módulo de ruptura, que é dado pela equação 2.5.

$$MR_f = \frac{8P_f l}{\pi d^3} \quad (\text{eq. 2.5})$$

Onde MR_f é o módulo de ruptura à flexão (MPa) e d é o diâmetro do provete (mm).

2.2.5.4 Determinação da absorção de água

A absorção de água está relacionada com a fracção volúmica de poros abertos, definida como volume dos poros através dos quais a água pode penetrar.

Os provetes secos e pesados foram mergulhados em água a ferver durante duas horas, ao fim das quais se passaram para água fria durante uma hora. De seguida retiraram-se da água, removeu-se a humidade superficial e pesaram-se.

A percentagem de absorção de água (AA) é determinada pela equação 2.6.

$$\% AA = \frac{m_h - m_s}{m_s} \times 100 \quad (\text{eq. 2.6})$$

Onde m_s é a massa do provete seco e m_h é a massa do provete húmido.

2.2.5.5 Determinação da densidade aparente

A determinação da densidade aparente das amostras foi feita com base no princípio de Arquimedes através da sua imersão em óleo dietilftalato.

Com a imersão no óleo o provete fica sujeito à acção da força de impulsão (I) que contraria o peso da amostra (P_a) e a força necessária para manter o provete imerso (F_i). No estado de equilíbrio é válida a equação 2.7.1.

$$I = P_a + F_i \quad (\text{eq. 2.7.1})$$

O peso, as forças de imersão e de impulsão do óleo são calculadas pelas equações 2.7.2, 2.7.3 e 2.7.4, respectivamente.

$$P_a = m_o \cdot g \quad (\text{eq. 2.7.2})$$

$$F_i = m_i \cdot g \quad (\text{eq. 2.7.3})$$

$$I = r_{\text{óleo}} \cdot V_{\text{dest}} \cdot g \quad (\text{eq. 2.7.4})$$

Então:

$$r_{\text{óleo}} \cdot V_{\text{desl}} \cdot g = m_o \cdot g + m_i \cdot g \quad (\text{eq. 2.7.5})$$

Neste caso, o volume aparente do provete é igual ao volume de óleo deslocado, representado pela igualdade:

$$V_{\text{desl}} = V_{\text{ap}}$$

Por sua vez, o volume aparente é calculado pela equação 2.7.6.

$$V_{\text{AP}} = \frac{m_o + m_i}{r_{\text{óleo}}} \quad (\text{eq. 2.7.6})$$

A densidade aparente é calculada pela razão entre a massa da amostra e o seu volume aparente, como indica a equação 2.7.7.

$$r_{\text{AP}} = \frac{m}{V_{\text{AP}}} \quad (\text{eq. 2.7.7})$$

Ao substituir V_{AP} da equação 2.7.6 na equação 2.7.7, obtém-se a equação 2.7.8 usada para calcular a densidade aparente dos corpos.

$$r_{\text{AP}} = \frac{m_o}{m_o + m_i} r_{\text{óleo}} \quad (\text{eq. 2.7.8})$$

Onde m_o é a massa do provete e m_i é a massa do óleo deslocado, g é a constante da gravidade e $\rho_{\text{óleo}}$ é a densidade do óleo à temperatura do ensaio, expressa em g/cm^3 .

Para determinar a densidade aparente, as amostras foram previamente secas em estufa a 110°C , arrefecidas em secador e pesadas (m_o). Colocou-se o recipiente com óleo na balança e deslocou-se verticalmente o sistema de imersão de modo a que a agulha tocasse a superfície do óleo para tarar a balança.

A amostra foi imersa de modo a não tocar nas paredes do recipiente e a agulha a tocar na superfície do óleo, tendo-se medido o peso requerido para emergir totalmente a amostra no mercúrio.

Pela equação 2.7.8, calculou-se a densidade aparente da amostra, tendo em conta a temperatura e a densidade do óleo.

2.2.5.6 Determinação da condutividade térmica

O ensaio de condutividade térmica foi realizado no aparelho Holometrix TCA-200 segundo o método descrito nas normas ASTM C-518-91 e NE 1530-93, permitindo determinar a condutividade térmica de um provete circular mantido entre dois pratos controlados a temperaturas diferentes, resultando um fluxo de calor entre o prato quente e o frio. A quantidade de calor é medida com um sensor de fluxo de calor acoplado a um dos pratos controlados termicamente. Para a realização deste ensaio foi necessário preparar um provete circular de 50mm de diâmetro e 20mm de espessura.

2.2.5.7 Caracterização microestrutural das amostras

A análise microestrutural das amostras foi feita por microscopia electrónica de varrimento (SEM) num microscópio Hitachi, modelo S-4100, Japão. Para o efeito, montaram-se pedaços de amostras em suportes metálicos fixos com cola de carbono, sendo em seguida sujeitos a uma deposição de filme de carbono. As análises foram efectuadas nas zonas internas das amostras, ou seja, nas zonas de fractura.

2.2.5.8 Caracterização mineralógica das amostras por difracção de raios-x

A identificação das fases cristalinas foi efectuada por difracção de raios-x, num difractómetro Rigaku (Geigerflex D/max – C Séries, Japão), usando radiação Cu K α . Os difractogramas foram obtidos com uma velocidade de varrimento de 2° 2 θ /min, na gama de 2° - 80° (65°) de 2 θ , proporcionando a detecção da maior parte das reflexões dos minerais existentes nas amostras.

3 Resultados e Discussão

3.1 Pasta cerâmica conformada por extrusão, incorporando subprodutos industriais de argila expandida

A pasta cerâmica de referência foi a pasta em uso numa unidade de produção de tijolo.

Esta pasta é formulada com matérias-primas argilosas de Bustos (barro vermelho - Bv) e Aguada (Barro amarelo - Ba), aos quais é adicionada areia, na seguinte percentagem ponderal:

- Barro de Bustos 55 %
- Barro de Aguada 35 %
- Areia 10 %

Os subprodutos são constituídos por rejeitados (agregados não conformes), pós de aspiração, pós de crivagem e ainda a fracção 0/3mm (granulometria pouco comercializada).

3.1.1 Análise mineralógica

A análise mineralógica dos materiais foi determinada por difracção de raios-x, revelando os minerais indicados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Análise mineralógica por DRX.

| Composição mineralógica | Barro vermelho | Barro amarelo | Areia | Rejeitados | Pó aspiração | Pó crivagem | Fracção 0/3 |
|-------------------------|----------------|---------------|-------|------------|--------------|-------------|-------------|
| Quartzo alfa | **** | **** | **** | **** | **** | **** | **** |
| Ilite | ** | | | * | | | * |
| Caulinite | * | * | | | * | | |
| Micas | | ** | | * | ** | | |
| Feldspato K | * | * | * | * | | | |
| Goetite | | * | | | | | |
| Anatase | | * | | | | | |
| Calcite | | | | | ** | * | * |
| Óxido Al, Fe, Mg | | | | | | ** | ** |

**** Intensidade e/ou cristalinidade elevada

* Vestigial

Verificou-se a presença maioritária de quartzo- α (SiO_2) em todos os materiais; ilite ($(\text{K,H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$) no barro vermelho, e de forma vestigial nos rejeitados e na fracção 0/3; caulinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) também vestigial, nos barros e no pó de aspiração; micas ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$) no barro amarelo, no pó de aspiração e de forma vestigial nos rejeitados; existe também a presença de feldspato potássico (KAlSi_3O_8) nos materiais naturais e nos rejeitados. Existem ainda traços de outros componentes típicos neste tipo de materiais.

A presença de calcite (CaCO_3) nos subprodutos de argila expandida deve-se ao facto deste componente ser incorporado no final do processo (calcite/dolomite), evitando que o material adira às paredes do forno.

3.1.2 Análise química

Na Tabela 3.2 apresentam-se os resultados da análise química por fluorescência de raios-x efectuada aos materiais.

Tabela 3.2 – Análise química quantitativa por FRX.

| % | Barro vermelho | Barro amarelo | Areia | Rejeitados | Pó aspiração | Pó crivagem | Fracção 0/3 |
|-------------------------|----------------|---------------|-------|------------|--------------|----------------|-------------|
| P.R. | 9,0 | 4,9 | 1,9 | 2,2 | 12,0 | 1,1 | --- |
| SiO_2 | 58,0 | 66,0 | 90,0 | 57,0 | 39,0 | 56,0 | 45,6 |
| Al_2O_3 | 19,0 | 19,0 | 6,7 | 20,0 | 18,0 | 20,0 | 17,1 |
| Fe_2O_3 | 4,9 | 5,4 | 0,5 | 7,5 | 5,4 | 7,8 | 11,3 |
| CaO | 1,9 | <0,5 | <0,5 | 3,7 | 17,0 | 5,3 | 15,2 |
| MgO | 2,4 | <0,5 | <0,5 | 4,1 | 3,2 | 4,1 | 3,5 |
| Na_2O | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | 0,2 |
| K_2O | 3,6 | 3,1 | 1,6 | 4,1 | 2,4 | 4,1 | 4,7 |
| TiO_2 | 0,7 | 0,9 | 0,2 | 0,89 | 0,88 | 0,9 | 1,3 |
| MnO | <0,3 | <0,3 | <0,3 | <0,3 | <0,3 | <0,3 | 0,1 |
| P_2O_5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | 0,5 | <0,5 | 0,1 |
| F (%) | 0,127 | 0,046 | 0,026 | 0,139 | 0,780 | 0,129 | --- |

Os principais constituintes são o SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , havendo ainda reduzidos teores de K_2O e MgO, o que era previsível uma vez que se trata de materiais alumino-silicatos (matérias-primas) ou de origem alumino-silicatada (subprodutos). Verificou-se ainda um teor em CaO elevado nos subprodutos, nomeadamente no pó de aspiração e na fracção 0/3, mais uma vez, explicado pela “injecção” de calcite/dolomite no processo de fabrico da

argila expandida. Existe, portanto, uma relação coerente entre os resultados de raios-x e de fluorescência de raios-x.

3.1.3 Análise granulométrica

Os resultados obtidos nas análises granulométricas foram os constantes da Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Distribuição granulométrica dos materiais.

| Amostras | Fracções granulométricas (%) | | | D ₅₀ % (μm) |
|----------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--|
| | Arenosa ($> 63 \mu\text{m}$) | Siltosa ($2 - 63 \mu\text{m}$) | Argilosa ($< 2 \mu\text{m}$) | |
| Barro vermelho | 3,2 | 35,8 | 61,0 | 1,0 |
| Barro amarelo | 12,5 | 63,4 | 24,1 | 6,3 |
| Areia | 69,5 | 22,3 | 8,2 | 235 |
| Rejeitados | 44,6 | 45,2 | 10,2 | 27 |
| Pó aspiração | 11,4 | 85,3 | 3,4 | 13 |
| Pó crivagem | 26,9 | 70,6 | 2,4 | 22 |
| Fracção 0/3mm | 99,3 | 0,66 | 0,04 | 450 |

A distribuição granulométrica revelou que as argilas e os subprodutos provenientes do processo de fabrico da argila expandida, excepto a fracção 0/3, apresentam um diâmetro médio (D₅₀) baixo, entre 1 e 27 μm . Relativamente à fracção 0/3, apresenta um D₅₀ de 450 μm , com 99,3% acima de 63 μm . Os pós de aspiração são muito finos, apresentando 13 μm de D₅₀, sendo 85,3% relativo à fracção siltosa (2 - 63 μm).

Na areia, o D₅₀ é bastante maior, sendo as partículas maioritariamente arenosas, como é evidente.

Importa referir que os rejeitados sofreram uma peneiração a 0,5mm antes de proceder a esta análise.

3.1.4 Limites de Consistência

A plasticidade das matérias-primas argilosas foi realizada segundo a norma NP 143:1969 [81], tendo para o efeito sido determinados os limites de consistência de Atterberg.

A quantificação dos valores obtidos está indicada na Tabela 3.4 e representam-se na Figura 3.1.

Tabela 3.4 - Plasticidade das matérias-primas.

| Amostras | Limites de Plasticidade de Atterberg (%) | | |
|----------------|--|------------------------|------------------------|
| | Limite de Liquidez | Limite de Plasticidade | Índice de Plasticidade |
| Barro vermelho | 48,6 | 33,5 | 15,1 |
| Barro amarelo | 46,4 | 26,7 | 19,8 |

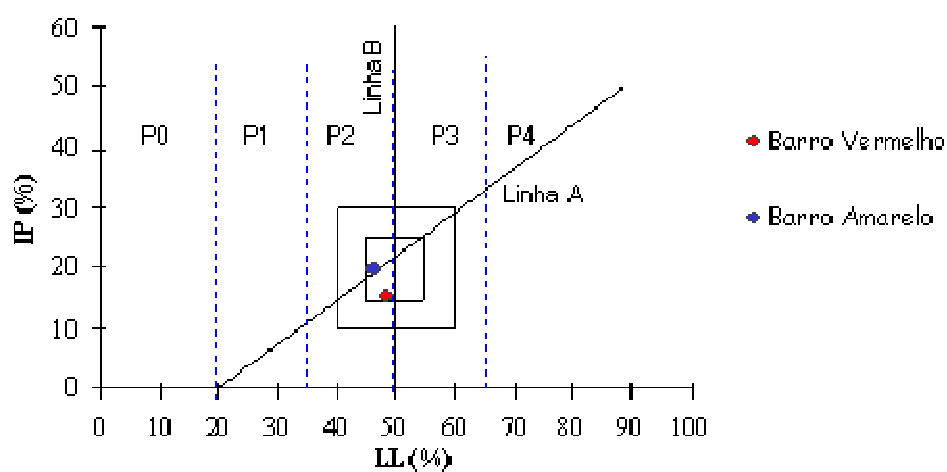


Figura 3.1 – Diagrama de Plasticidade de Casagrande (segundo Gippini [86])

P0 – Plasticidade nula

P2 – Plasticidade média

P4 – Plasticidade muito

P1 – Baixa plasticidade

P3 – Plasticidade elevada

elevada

Os valores de plasticidade revelaram-se adequados ao processamento cerâmico deste tipo de materiais.

Ainda assim, sendo este método um pouco impreciso, optou-se por fazer esta caracterização também pelas curvas tensão/deformação, como se verifica na Figura 3.2.

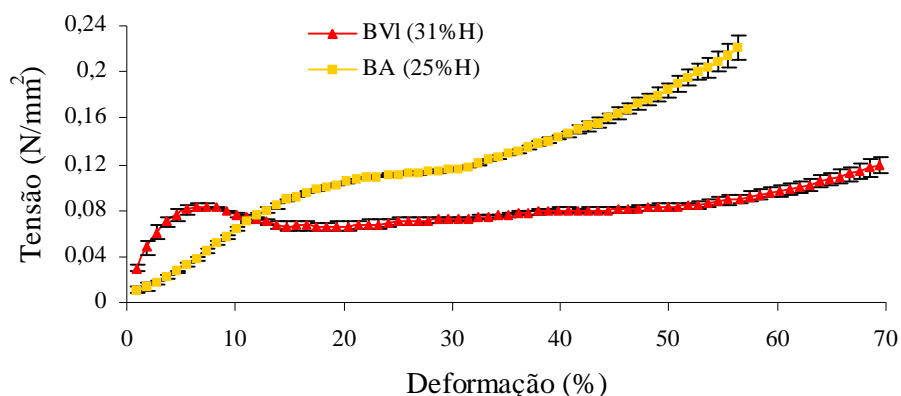


Figura 3.2 – Curva Tensão/Deformação.

Através da Figura 3.2 confirma-se que o barro vermelho apresenta uma zona mais alargada de deformação plástica, o que indica um maior intervalo de “trabalhabilidade”, que coincide com o facto de ser uma argila com menor teor de componentes “magros” (quartzo) e constituído por partículas mais finas (menores do que o barro amarelo) requerendo por isso, maior quantidade de água para ser trabalhável.

3.1.5 Ensaio após secagem e cozedura da pasta cerâmica (pasta padrão)

A pasta padrão foi preparada, conformada e sinterizada conforme descrito no capítulo 2. Posteriormente procedeu-se à sua caracterização tecnológica.

Os resultados obtidos na secagem e cozedura são os constantes das tabelas 3.5 e 3.6 e representam-se nas Figuras 3.3 a 3.5.

Tabela 3.5 - Resultados obtidos após secagem da pasta de tijolo (padrão).

| Temperatura de secagem: 110° C | Pasta cerâmica |
|--|----------------|
| Humidade de extrusão (%) | 18,3 |
| Retracção verde - seco (%) | 4,5 ± 0,1 |
| Resistência mecânica à flexão (kgf/cm ²) | 96 ± 1,6 |

Tabela 3.6 - Resultados obtidos após cozedura da pasta de tijolo (padrão).

| Amostra | Parâmetro | Temperatura de cozedura (°C) | | |
|-------------------------|--|------------------------------|------------|-----------|
| | | 850° C | 950° C | 1050° C |
| Pasta cerâmica (padrão) | Retração seco - cozido (%) | 0,4 ± 0,4 | 1,7 ± 0,2 | 5,1 ± 0,2 |
| | Resistência mecânica à flexão (kgf/cm ²) | 238 ± 9 | 290 ± 7 | 369 ± 7 |
| | Absorção de água (%) | 12,8 ± 0,1 | 10,6 ± 0,0 | 3,4 ± 0,5 |

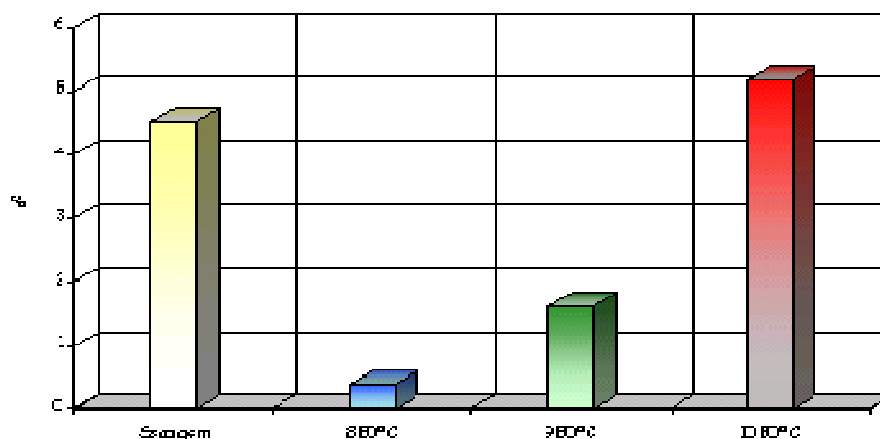


Figura 3.3 - Retração na secagem versus temperatura de cozedura da pasta de tijolo (padrão).

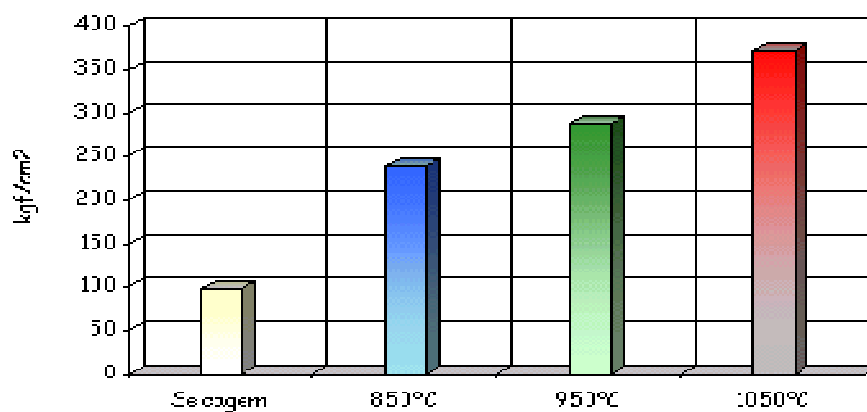


Figura 3.4 - Resistência mecânica à flexão na secagem versus temperatura de cozedura da pasta de tijolo (padrão).

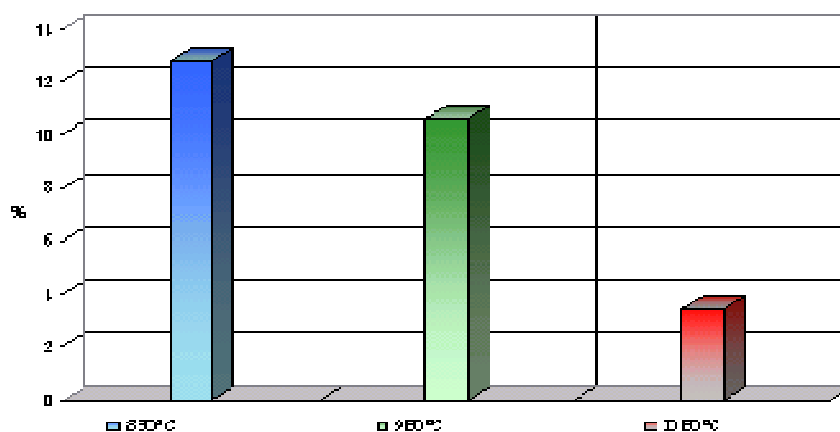


Figura 3.5 - Absorção de água versus temperatura de cozedura da pasta de tijolo (padrão).

Os resultados obtidos na caracterização da pasta de tijolo (padrão) revelaram coerência entre os parâmetros analisados. Verificou-se uma retracção acentuada na secagem (cerca de 4,5%); ao longo da cozedura, a retracção aumenta de uma forma gradual, atingindo cerca de 5% aos 1050°C.

Quanto à resistência mecânica à flexão, aumentou com o aumento da temperatura de cozedura (370 kgf/cm² a 1050°C), consequência do aumento da retracção. A absorção de água diminuiu (3,5% a 1050°C), como era de se esperar.

Estes valores serão tidos como referência nos resultados obtidos para as composições com a incorporação dos subprodutos.

3.1.6 Cor de cozedura e ensaio de eflorescências

O ensaio de eflorescências na pasta cerâmica foi realizado aos provetes cozidos.

Os resultados obtidos são os constantes na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Características de cozedura e manifestação de eflorescências.

| Amostra | Parâmetro | Temperatura de Cozedura (°C) | | |
|-------------------------|----------------|------------------------------|---------|---------------------|
| | | 850 | 950 | 1050 |
| Pasta cerâmica (padrão) | Cor | Laranja claro | Laranja | Castanho alaranjado |
| | Coração negro | Ausente | Ausente | Ausente |
| | Eflorescências | Branças | Branças | Branças incipientes |

Os resultados obtidos na análise destes parâmetros são os comuns para este tipo de materiais: cor alaranjada, sem vestígios de coração negro, e com algumas eflorescências (carbonatos de cálcio), ainda que incipiente, após cozedura a 1050°C, provocadas pela migração, por via capilar, dos sais solúveis presentes até à superfície dos corpos de prova.

3.2 Incorporação dos subprodutos de argila expandida numa matriz de barro vermelho e processamento por extrusão

À pasta padrão foram adicionados, por excesso, os subprodutos de argila expandida, permitindo analisar o comportamento de cada um individualmente. Em seguida incorporaram-se os subprodutos em substituição da areia – inerte.

Os materiais foram misturados logo na fase inicial, de forma a garantir homogeneidade na mistura, adicionando-se água em quantidade adequada para se atingir a humidade pretendida para a conformação por extrusão (aproximadamente 20%).

A secagem foi efectuada em dois estágios, primeiro à temperatura ambiente, posteriormente em estufa a 110°C. O ciclo de cozedura efectuado foi o descrito na caracterização das matérias-primas (Figura 2.1).

As temperaturas escolhidas tiveram por base os valores usuais na indústria de tijolos e telhas, aproximadamente 900°C e 1000°C, respectivamente.

As pastas preparadas indicam-se na Tabela 3.8, enquanto que os resultados da caracterização tecnológica se apresentam na Tabela 3.9 e Figuras 3.6 – 3.8.

Tabela 3.8 - Pastas com incorporação de resíduos em diferentes percentagens.

| Pasta | Composição |
|--------|--|
| Padrão | 55% Bv + 35% Ba + 10% Areia |
| 1 | Padrão + 10% Rejeitados de argila expandida → Adição |
| 2 | Padrão + 10% Pó filtros → Adição |
| 3 | Padrão + 10% Pó crivagem → Adição |
| 4 | 55% Bv + 35% Ba + 3% Areia + 7% Resíduos* → Substituição |
| 5 | 45% Bv + 45% Ba + 3% Areia + 7% Resíduos* → Substituição |

Sendo:

Bv – Barro vermelho

Ba – Barro amarelo

* 7% Subprodutos – 5% Rejeitados + 1,5% Pó filtros + 0,5% Pó crivagem

Tabela 3.9 – Parâmetros tecnológicos de pastas de tijolo contendo ou não resíduos da fabricação de argila expandida, adicionados em excesso à pasta ou em substituição da areia, nas proporções indicadas na Tabela 3.8.

| Pasta | Temperatura (°C) | Retração Linear Total (%) | Resistência Mecânica à Flexão (Kgf/cm ²) | Absorção Água (%) |
|--------|------------------|---------------------------|--|-------------------|
| Padrão | 110 | 4,5 | 96 | ----- |
| | 850 | 4,7 | 238 | 12,8 |
| | 900 | ----- | ----- | ----- |
| | 950 | 6,1 | 290 | 10,6 |
| | 1000 | ----- | ----- | ----- |
| | 1050 | 9,5 | 369 | 3,4 |
| 1 | 110 | 4,4 | 51 | ----- |
| | 850 | 5,0 | 150 | 14,4 |
| | 900 | 6,3 | 190 | 11,4 |
| | 950 | 6,7 | 183 | 11,5 |
| | 1000 | 7,4 | 189 | 9,6 |
| | 1050 | 7,9 | 207 | 7,7 |
| 2 | 110 | 6,4 | 44 | ----- |
| | 850 | 7,0 | 135 | 17,9 |
| | 900 | 8,5 | 169 | 15,2 |
| | 950 | 8,4 | 141 | 15,5 |
| | 1000 | 9,1 | 171 | 14,2 |
| | 1050 | 8,9 | 187 | 13,2 |
| 3 | 110 | 5,5 | 54 | ----- |
| | 850 | 5,6 | 151 | 15,5 |
| | 900 | 7,4 | 216 | 11,2 |
| | 950 | 7,5 | 221 | 7,4 |
| | 1000 | 8,3 | 221 | 9,2 |
| | 1050 | 9,3 | 229 | 7,4 |
| 4 | 110 | 6,3 | 49 | ----- |
| | 850 | 6,5 | 168 | 16,0 |
| | 900 | 8,4 | 225 | 11,7 |
| | 950 | 8,2 | 213 | 12,5 |
| | 1000 | 9,3 | 237 | 9,2 |
| | 1050 | 10,6 | 279 | 7,0 |
| 5 | 110 | 5,5 | 44 | ----- |
| | 850 | 5,9 | 153 | 14,7 |
| | 900 | 7,2 | 188 | 13,5 |
| | 950 | 7,5 | 214 | 12,0 |
| | 1000 | 8,1 | 236 | 11,1 |
| | 1050 | 9,1 | 238 | 8,8 |

Analisando a influência dos resíduos incorporados separadamente na pasta padrão, verificou-se que todos provocam um crescimento da retração linear (Figura 3.6), o que pode ser explicado pelas menores granulometrias em relação à areia (inerte que foi substituído).

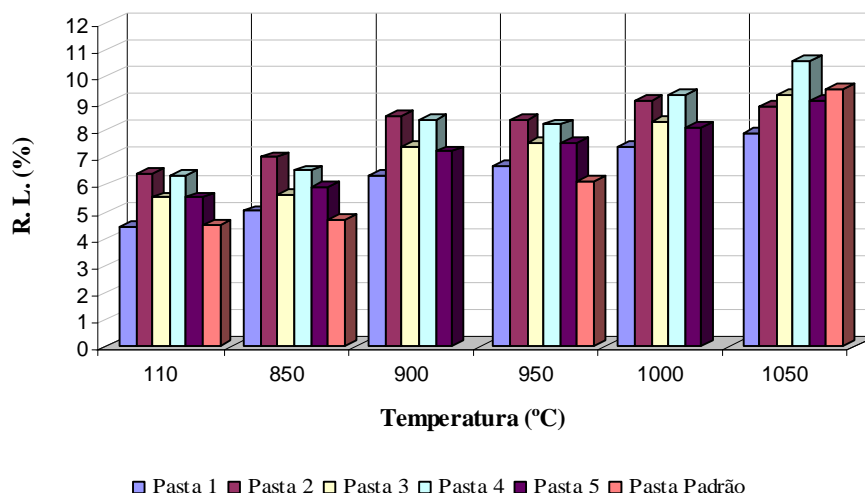


Figura 3.6 – Retratação Linear Total versus Temperatura de Cozedura de pastas de tijolo contendo ou não resíduos da fabricação de argila expandida, adicionados em excesso à pasta ou em substituição da areia, nas proporções indicadas na Tabela 3.8.

No entanto, para temperaturas ligeiramente superiores a 1000°C, este parâmetro diminui de tal forma que chega a ser menor do que na pasta padrão.

Quando se misturam todos estes resíduos, numa percentagem de 7% em substituição da areia, a retracção linear aumenta de forma pouco significativa, chegando a ser menor para as temperaturas mais altas, como se verifica nas pastas 4 e 5. Ainda na pasta 5, na secagem, os valores são menores visto que a quantidade de Bv foi menor, aumentando proporcionalmente a quantidade de Ba sendo este último menos plástico, e por isso retém menor teor de humidade. O mesmo se verifica na cozedura já que o Ba é mais inerte.

Relativamente à resistência mecânica, este parâmetro diminuiu com a adição dos resíduos (Figura 3.7), como era esperado, já que estes se comportam como inertes, uma vez que já reagiram a temperaturas superiores às actualmente processadas (na ordem dos 1170°C).

O facto de as condições de processamento não terem sido exactamente as encontradas na indústria também condicionaram os resultados obtidos.

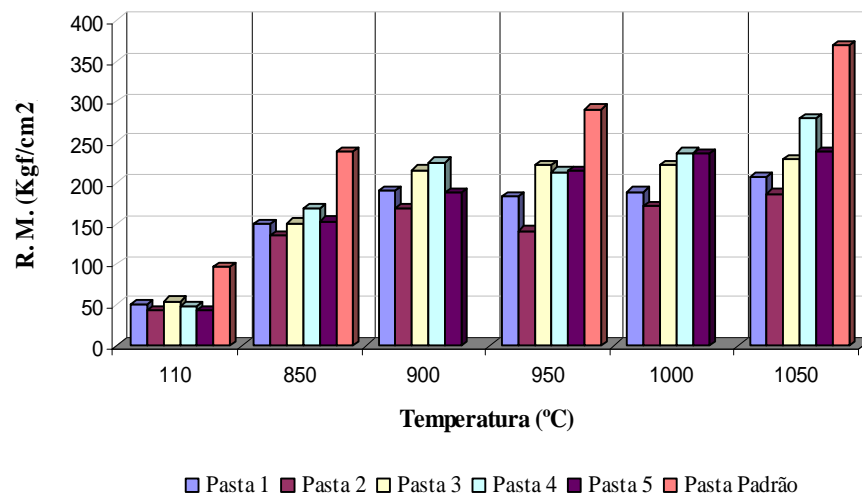


Figura 3.7 – Resistência Mecânica à Flexão versus Temperatura de Cozedura de pastas de tijolo contendo ou não resíduos da fabricação de argila expandida, adicionados em excesso à pasta ou em substituição da areia, nas proporções indicadas na Tabela 3.8.

O pó dos filtros apresenta uma granulometria muito fina interferindo na plasticidade, e consequentemente na conformação. Além disso contém um teor de calcite relativamente elevado, como se verifica pela análise química, prejudicando a resistência mecânica.

A deterioração da resistência mecânica é mais acentuada a temperaturas mais altas, o que é concordante com a retracção linear inferior aos restantes. Este efeito é comum em composições ricas em cálcio.

Os melhores resultados de resistência mecânica foram obtidos nas pastas 4 e 5, 279Kgf/cm² e 238 Kgf/cm² respectivamente, a 1050°C, valores que, embora inferiores à pasta padrão, são superiores aos tabelados pela Norma Portuguesa NP – 80 [82]. Relativamente a blocos ou telhas de barro vermelho.

Os valores de absorção de água, como era esperado, tendem a aumentar com a incorporação dos resíduos (Figura 3.8), mais uma vez devido à ausência de qualquer reacção e à porosidade interna dos próprios rejeitados.

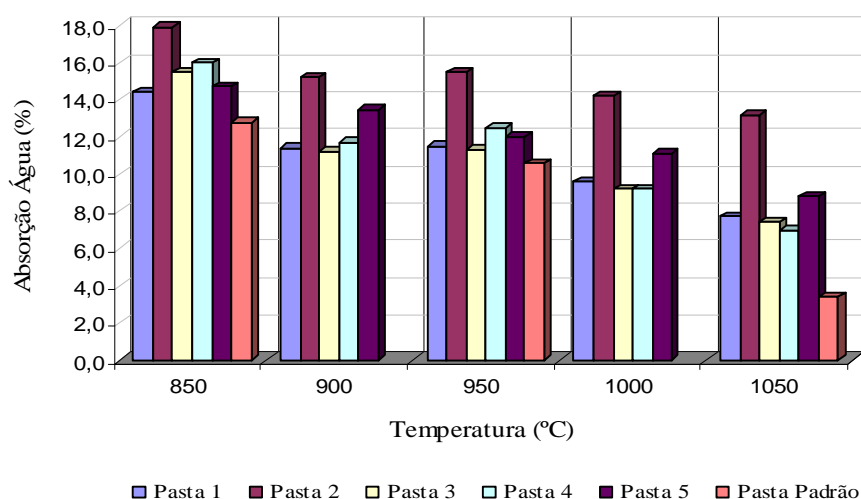


Figura 3.8 – Absorção de Água versus Temperatura de Cozedura de pastas de tijolo contendo ou não resíduos da fabricação de argila expandida, adicionados em excesso à pasta ou em substituição da areia, nas proporções indicadas na Tabela 3.8.

A pasta dois, com adição de pós dos filtros, apresentou valores superiores de absorção de água, o que coincide com os restantes parâmetros, isto é, maior retracção linear devido ao seu tamanho médio de partícula muito fino, relativamente aos restantes resíduos, e menor resistência mecânica também provocada pelo elevado teor de calcite existente neste resíduo.

Aqui foi a pasta 4 que apresentou os melhores resultados, isto é, valores de absorção de água menores para as temperaturas mais altas.

Relativamente ao aspecto da superfície dos corpos de prova, obtiveram-se texturas lisas e ligeiramente rugosas, consoante os resíduos incorporados. A pasta 4 revelou alguma rugosidade que era um dos factores pretendidos para o material final. No entanto, pode ter condicionado os resultados devido à possibilidade da mistura não ter ocorrido de forma homogénea, consequência da diversidade de tamanhos de partícula existentes nesta composição.

Depois de analisar os resultados, constatou-se que os resíduos devem ser incorporados apenas por substituição, essencialmente do inerte, já que a adição à pasta total origina maior deterioração das propriedades.

Em relação às temperaturas de cozedura, verificou-se que a 950°C as propriedades estudadas foram prejudicadas, antevendo que esta temperatura não será aconselhável em estudos posteriores, o mesmo acontecendo com 850°C.

Assim sendo, e comparando os restantes resultados com os valores normativos [82], verificou-se que a percentagem de resíduos poderá ir além de 7%, estabelecendo um acordo entre as percentagens de cada um, de forma a ir de encontro às propriedades pretendidas.

3.3 Pastas extrudidas contendo teores superiores de resíduos

Os materiais foram preparados pelo mesmo método do caso anterior, mas todos com granulometria inferior a 0,5mm, misturados na fase inicial do processamento, de forma a garantir homogeneidade na mistura, adicionando-se água em quantidade adequada à extrusão.

As pastas preparadas indicam-se na Tabela 3.10, enquanto que os respectivos resultados da caracterização tecnológica, apresentam-se na Tabela 3.11 e Figuras 3.9 – 3.11.

Tabela 3.10 - Pastas de tijolo com incorporação de resíduos em percentagens superiores a 30%.

| Pasta | Composição |
|-------|--------------------------|
| 1 | 30% R + 70% Bv |
| 2 | 40% R + 60% Bv |
| 3 | 50% R+ 50% Bv |
| 4 | 30% R+ 40% Bv + 30% Ba |
| 5 | 40% R+ 40% Bv + 20% Ba |
| 6 | 50% R+ 40% Bv + 10% Ba |
| 7 | 30% Sp + 70% Bv |
| 8 | 40% Sp + 60% Bv |
| 9 | 50% Sp + 50% Bv |
| 10 | 30% Sp + 40% Bv + 30% Ba |
| 11 | 40% Sp + 40% Bv + 20% Ba |
| 12 | 50% Sp + 40% Bv + 10% Ba |

Sendo:

R – Rejeitados (Agregados não conformes)

Bv – Barro Vermelho

Ba – Barro Amarelo

Sp – Subprodutos (6,7% Rejeitados + 88,8% Pó Filtros + 4,5% Pó Crivagem)

As percentagens de cada resíduo respeitam a cadência do processo de fabrico de argila expandida.

Tabela 3.11 – Parâmetros tecnológicos de pastas de tijolo com incorporação de resíduos em percentagens superiores a 30%, nas proporções indicadas na Tabela 3.10.

| Pasta | Temperatura (°C) | Retracção Linear Total (%) | Resistência Mecânica à Flexão (Kgf/cm ²) | Absorção Água (%) |
|-------|------------------|----------------------------|--|-------------------|
| 1 | 110 | 5,4 | 85 | ----- |
| | 900 | 9,2 | 303 | 7,6 |
| | 950 | 11,3 | 377 | 5,2 |
| | 1000 | 12,1 | 395 | 4,4 |
| | 1050 | 13,0 | 440 | 1,0 |
| | 1100 | ----- | ----- | ----- |
| 2 | 110 | 4,6 | 54 | ----- |
| | 900 | 9,1 | 303 | 8,8 |
| | 950 | 10,3 | 313 | 7,1 |
| | 1000 | 11,5 | 353 | 5,6 |
| | 1050 | 12,4 | 422 | 3,6 |
| | 1100 | ----- | ----- | ----- |
| 3 | 110 | 5,1 | 40 | ----- |
| | 900 | 9,1 | 252 | 12,0 |
| | 950 | 11,2 | 286 | 9,2 |
| | 1000 | 11,6 | 325 | 8,1 |
| | 1050 | 12,9 | 360 | 5,5 |
| | 1100 | ----- | ----- | ----- |
| 4 | 110 | 5,1 | 45 | ----- |
| | 900 | 7,1 | 205 | 14,3 |
| | 950 | ----- | ----- | ----- |
| | 1000 | 8,9 | 260 | 10,8 |
| | 1050 | ----- | ----- | ----- |
| | 1100 | 12,6 | 400 | 3,9 |
| 5 | 110 | 5,4 | 38 | ----- |
| | 900 | 7,8 | 197 | 15,9 |
| | 950 | ----- | ----- | ----- |
| | 1000 | 10,2 | 363 | 11,4 |
| | 1050 | ----- | ----- | ----- |
| | 1100 | 12,9 | 382 | 4,2 |
| 6 | 110 | 6,3 | 33 | ----- |
| | 900 | 9,3 | 194 | 15,5 |
| | 950 | ----- | ----- | ----- |
| | 1000 | 10,1 | 261 | 11,7 |
| | 1050 | ----- | ----- | ----- |
| | 1100 | 13,8 | 400 | 4,7 |
| 7 | 110 | 7,5 | 12 | ----- |
| | 900 | 11,3 | 215 | 15,8 |
| | 950 | ----- | ----- | ----- |
| | 1000 | 12,6 | 202 | 14,8 |
| | 1050 | ----- | ----- | ----- |
| | 1100 | 15,9 | 291 | 6,8 |
| 8 | 110 | 7,4 | 16 | ----- |
| | 900 | 9,3 | 118 | 22,6 |
| | 950 | ----- | ----- | ----- |
| | 1000 | 10,0 | 125 | 21,7 |
| | 1050 | ----- | ----- | ----- |
| | 1100 | 12,1 | 192 | 16,0 |

Tabela 3.11 – Parâmetros tecnológicos de pastas de tijolo com incorporação de resíduos em percentagens superiores a 30%, nas proporções indicadas na Tabela 3.10 (continuação).

| Pasta | Temperatura (°C) | Retracção Linear Total (%) | Resistência Mecânica à Flexão (Kgf/cm ²) | Absorção Água (%) |
|-------|------------------|----------------------------|--|-------------------|
| 9 | 110 | 5,4 | 26 | ----- |
| | 900 | 8,4 | 98 | 25,2 |
| | 950 | ----- | ----- | ----- |
| | 1000 | 8,2 | 111 | 22,4 |
| | 1050 | ----- | ----- | ----- |
| | 1100 | 10,8 | 177 | 18,4 |
| 10 | 110 | 6,7 | 36 | ----- |
| | 900 | 8,1 | 88 | 21,5 |
| | 950 | ----- | ----- | ----- |
| | 1000 | 8,1 | 109 | 21,4 |
| | 1050 | ----- | ----- | ----- |
| | 1100 | 10,3 | 214 | 15,7 |
| 11 | 110 | 6,9 | 44 | ----- |
| | 900 | 8,7 | 135 | 24,3 |
| | 950 | ----- | ----- | ----- |
| | 1000 | 8,3 | 125 | 24,3 |
| | 1050 | ----- | ----- | ----- |
| | 1100 | 10,7 | 236 | 18,3 |
| 12 | 110 | 7,1 | 31 | ----- |
| | 900 | 8,7 | 92 | 21,7 |
| | 950 | ----- | ----- | ----- |
| | 1000 | 8,6 | 108 | 22,2 |
| | 1050 | ----- | ----- | ----- |
| | 1100 | 10,9 | 174 | 15,4 |

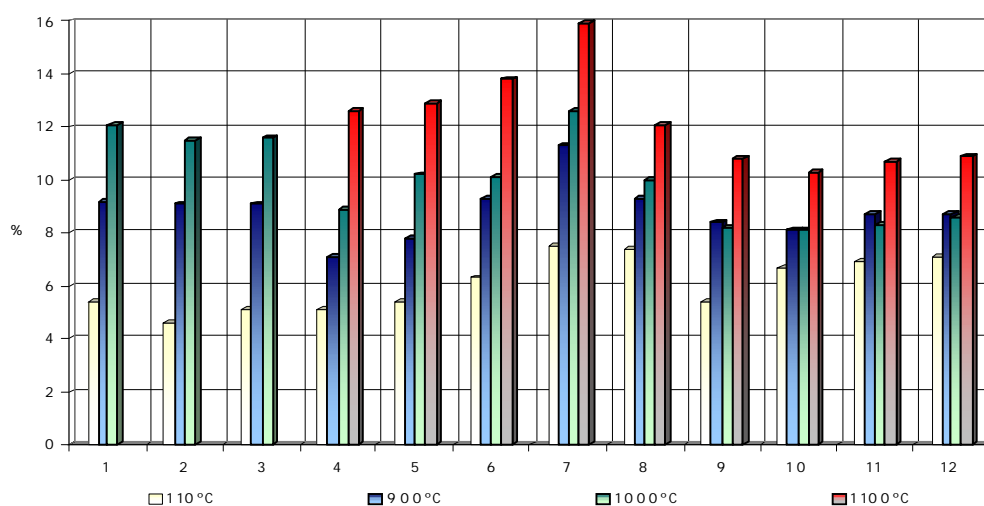


Figura 3.9 - Retracção das composições ensaiadas na secagem versus temperatura de cozedura de pastas de tijolo com incorporação de resíduos em percentagens superiores a 30%, nas proporções indicadas na Tabela 3.10.

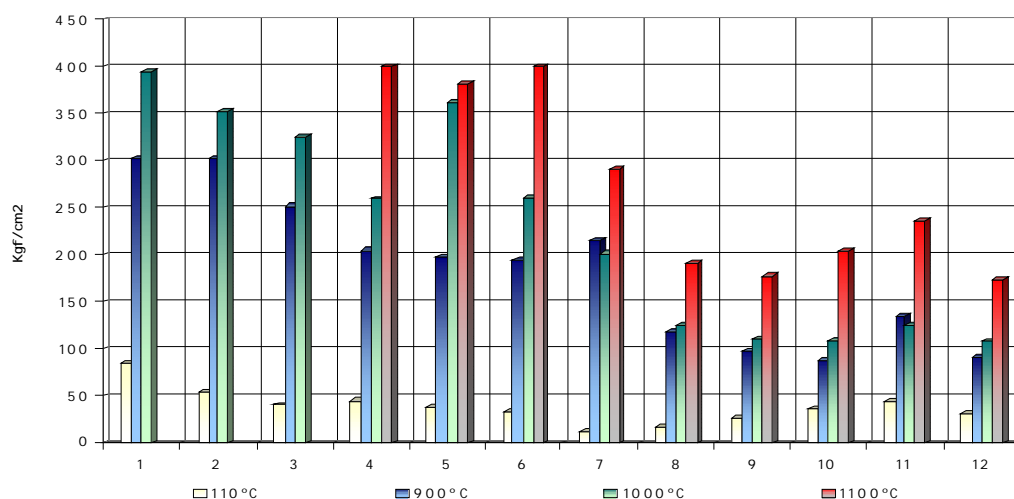


Figura 3.10 – Resistência mecânica à flexão das composições ensaiadas na secagem versus temperatura de cozadura de pastas de tijolo com incorporação de resíduos em percentagens superiores a 30%, nas proporções indicadas na Tabela 3.10.

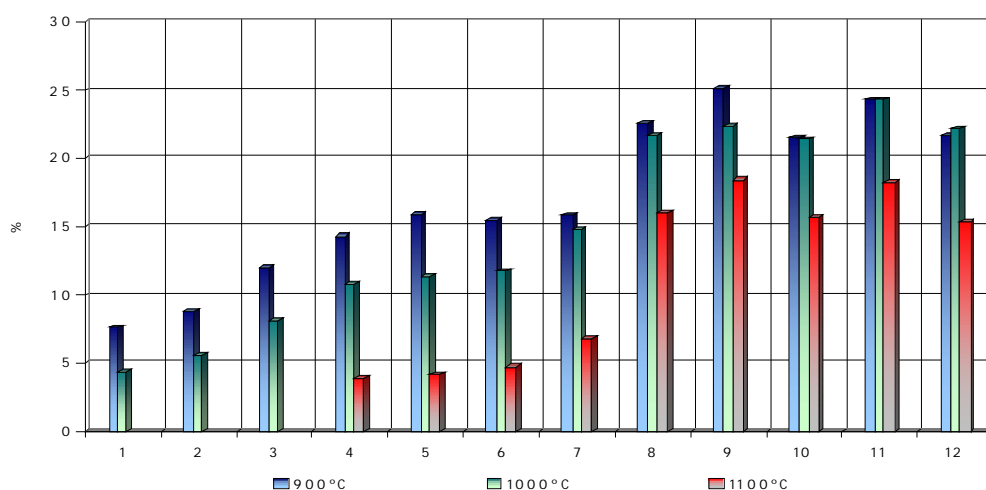


Figura 3.11 – Absorção de água das composições ensaiadas na secagem versus temperatura de cozadura de pastas de tijolo com incorporação de resíduos em percentagens superiores a 30%, nas proporções indicadas na Tabela 3.10.

Após a cozadura destas composições, registaram-se as características e defeitos indicados na Tabela 3.12 e Figura 3.12.

Tabela 3.12 - Características de cozedura e manifestação de eflorescências nos provetes extrudidos.

| Amostras | Parâmetros | Temperatura de cozedura | | |
|----------|----------------|--|---|---|
| | | 900°C | 1000°C | 1100°C |
| 1 | Cor | Vermelho alaranjado | Vermelho acastanhado | N.E. |
| | Coração negro | Ausente | Ausente | N.E. |
| | Textura | Lisa | Lisa | N.E. |
| | Eflorescências | Incipientes | Branças | N.E. |
| 2 | Cor | Vermelho alaranjado | Vermelho acastanhado | N.E. |
| | Coração negro | Ausente | Ausente | N.E. |
| | Textura | Lisa | Lisa | N.E. |
| | Eflorescências | Incipientes | Branças | N.E. |
| 3 | Cor | Vermelho alaranjado | Vermelho acastanhado | N.E. |
| | Coração negro | Ausente | Ausente | N.E. |
| | Textura | Lisa | Lisa | N.E. |
| | Eflorescências | Incipientes | Incipientes | N.E. |
| 4 | Cor | Laranja | Vermelho | Vermelho acastanhado |
| | Coração negro | Ausente | Ausente | Ausente |
| | Textura | Lisa | Lisa | Lisa |
| | Eflorescências | Incipientes | Branças | Branças |
| 5 | Cor | Laranja | Vermelho | Vermelho acastanhado |
| | Coração negro | Ausente | Ausente | Ausente |
| | Textura | Lisa | Lisa | Lisa |
| | Eflorescências | Incipientes | Branças | Branças |
| 6 | Cor | Laranja escuro | Vermelho escuro | Castanho |
| | Coração negro | Ausente | Ausente | Ausente |
| | Textura | Lisa | Lisa | Lisa |
| | Eflorescências | Incipientes | Branças | Branças |
| 7 | Cor | Laranja escuro, com “patine” de cozedura superficial, de cor creme | Vermelho escuro, com “patine” de cozedura superficial, de cor creme | Castanha, com “patine” de cozedura superficial, de cor amarela |
| | Coração negro | Ausente | Ausente | Ausente |
| | Textura | Lisa | Lisa | Lisa |
| | Eflorescências | Branças | Branças | Branças |
| 8 | Cor | Laranja escuro, com “patine” de cozedura superficial, de cor creme | Laranja escuro, com “patine” de cozedura superficial, de cor creme | Castanha, com “patine” de cozedura superficial, de cor amarela |
| | Coração negro | Ausente | Ausente | Ausente |
| | Textura | Lisa | Lisa | Ligeiramente rugosa |
| | Eflorescências | branco | Branco | branco |
| 9 | Cor | Laranja escuro, com “patine” de cozedura superficial, de cor creme | Laranja escuro, com “patine” de cozedura superficial, de cor creme | Castanha, com “patine” de cozedura superficial, de cor amarela |
| | Coração negro | Ausente | Ausente | Ausente |
| | Textura | Lisa | Lisa | Lisa |
| | Eflorescências | Branco | Branco | Branco |
| 10 | Cor | Laranja, com “patine” de cozedura superficial, de cor rosada | Laranja escuro, com “patine” de cozedura superficial, de cor rosada | Laranja escuro, com “patine” de cozedura superficial, de cor rosada |
| | Coração negro | Ausente | Ausente | Ausente |
| | Textura | Lisa | Lisa | Lisa |
| | Eflorescências | Branças | Branças | Branças |

Tabela 3.12 - Características de cozedura e manifestação de eflorescências nos provetes extrudidos (continuação).

| Amostras | Parâmetros | Temperatura de cozedura | | |
|----------|----------------|--|---|---|
| | | 900°C | 1000°C | 1100°C |
| 11 | Cor | Laranja, com “patine” de cozedura superficial, de cor rosada | Laranja escuro, com “patine” de cozedura superficial, de cor rosada | Laranja escuro, com “patine” de cozedura superficial, de cor rosada |
| | Coração negro | Ausente | Ausente | Ausente |
| | Textura | Lisa | Lisa | Lisa |
| | Eflorescências | Brancas | Brancas | Brancas |
| 12 | Cor | Laranja, com “patine” de cozedura superficial, de cor rosada | Laranja escuro, com “patine” de cozedura superficial, de cor rosada | Laranja escuro, com “patine” de cozedura superficial, de cor rosada |
| | Coração negro | Ausente | Ausente | Ausente |
| | Textura | Lisa | Lisa | Lisa |
| | Eflorescências | Brancas | Brancas | Brancas |

N.E. – Não efectuado.

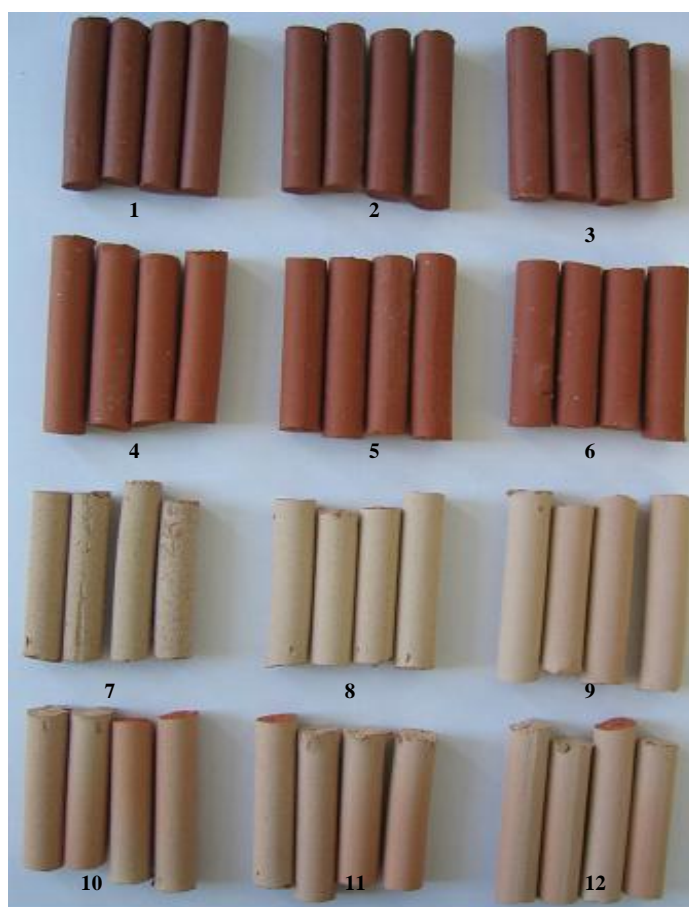


Figura 3.12 - Características visuais e texturais das composições (1a 12) versus temperatura de cozedura (1000°C).

Através dos resultados obtidos, verificou-se que a retracção ocorrida nas pastas elaboradas aumentou com o aumento da temperatura (Figura 3.9). Analisando as variações ocorridas com a adição de Ba concluiu-se que a retracção é menor visto que este material é menos plástico, e por isso a quantidade de água eliminada durante a retracção é menor do que quando se esteve na presença apenas de Bv como ligante.

Em relação às variações ocorridas quando se utilizaram todos os subprodutos, em contrapartida ao uso dos rejeitados apenas, as variações não foram muito significativas, no entanto, a retracção foi menor, este facto deveu-se ao facto de existir uma distribuição granulométrica mais diversificada, sendo o rearranjo, aquando da eliminação da água durante o processo da cozedura, menos acentuado. Os melhores resultados, ainda que elevados (8,1 - 8,6% a 1000°C), foram os obtidos para as pastas 10, 11 e 12.

Observando o comportamento mecânico, verificou-se que com a adição de Ba a resistência mecânica foi menor, o que é coincidente com os resultados referentes à retracção linear. Assim, para as pastas com Ba adicionado e com todos os subprodutos, os valores de resistência foram bastante inferiores do que os obtidos quando se utilizou apenas rejeitados e Bv como ligante. Aqui, foi a pasta 1 que apresentou os melhores resultados, cerca de 400Kgf/cm² a 1000°C, no entanto; as pastas 10, 11 e 12 revelaram valores aceitáveis, entre 108 - 125Kgf/cm², visto que os valores tabelados pela Norma Portuguesa NP - 80 [82] são entre 100 - 164Kgf/cm² (telha e tijolo, respectivamente).

Relativamente à absorção de água, mais uma vez, foram as pastas apenas com rejeitados e Bv (pastas 1, 2 e 3) que revelaram os melhores resultados, 4,4 – 5,6% a 1000°C para os valores 7,0 – 8,5% tabelados pela Norma Portuguesa NP – 80 [82].

Pela análise visual das amostras (Tabela 3.12 e Figura 3.12), verificou-se que com a utilização de todos os subprodutos, elevado teor de pós de filtros, portanto, as eflorescências foram mais acentuadas, o que é explicado, como já foi dito, pelo elevado teor em calcite presente neste resíduo, consequência do próprio processo de fabrico que lhe dá origem.

Assim, as composições processadas pelo processo de extrusão revelaram que é possível produzir um material valorizando os subprodutos de argila expandida. Esta reutilização pode ir até aos 30% na composição total, tendo o cuidado de os incorporar nas quantidades ponderais relacionadas com a cadência da produção; obtendo-se um compromisso entre os

parâmetros tecnológicos fundamentais, nomeadamente, retracção linear, resistência mecânica, absorção de água e ainda as características relacionadas com a apresentação do produto, como a cor e presença de defeitos (coração negro e eflorescências). A percentagem de incorporação destes subprodutos poderia chegar aos 50%, mas estaríamos a comprometer os valores de absorção de água e a aumentar a presença de eflorescências à superfície.

Deve ser referido que houve sempre o cuidado de respeitar os valores normativos referentes a materiais equiparados aos que se pretendiam, como o tijolo, tijolo face à vista e ainda a telha, portanto, materiais estruturais.

3.4 Formulações contendo elevada percentagem de resíduos conformados por prensagem

Outro processo de conformação utilizado para processamento e valorização dos resíduos foi a prensagem. Inicialmente processaram-se todos os materiais sem qualquer tipo de pré-tratamento, no intuito de aproveitar a existência dos agregados para obter uma textura granular e atractiva, no entanto, foi necessário proceder a um corte por peneiração dos agregados até 6cm de diâmetro médio máximo, devido ao tamanho dos moldes da prensa a utilizar.

Posteriormente, procedeu-se a um pré-tratamento dos materiais (secagem e moagem), e prensou-se a composição que apresentou melhores propriedades na extrusão → 70% Bv + 30% Subprodutos, com pressão e teor de humidade adaptado à prensagem a seco (300Kgf/cm² e cerca de 5% de humidade).

As composições formuladas apresentam-se na Tabela 3.13.

Tabela 3.13 – Composições formuladas para o processamento por prensagem.

| Composição | Humidade (%) | | Pressão (Kgf/cm ²) |
|---|--------------|-----|--------------------------------|
| 1 - 50% Bv + 50% Sp | 5,0 | | 300 |
| 2 - 50% Bv + 50% Sp | 10,0 | | 300 - 350 |
| 3 - 60% Bv + 40% Sp | 4,5 | | 300 |
| 4 - 60% Bv + 40% Sp (Sp neste caso apenas PC e R) | 5,0 | | 300 |
| 5 - 70% Bv + 30% Sp (PC / PF / R) (A melhor composição com o material moído e extrudido) | a | 3,0 | 300 |
| | b | 5,5 | 200 - 350 |
| | c | 5,2 | 300 |
| | d | 5,3 | 300 |

Sendo:

PC – Pó de Crivagem

PF – Pó de Filtros

R – Rejeitados (Agregados não conformes)

Bv – Barro Vermelho

Sp – Subprodutos (6,7% Rejeitados + 88,8% Pó Filtros + 4,5% Pó Crivagem)

Depois de testadas algumas composições utilizando os materiais sem qualquer tratamento, variando os valores de humidade e de pressão aplicada na conformação (composições 1 e 2), verificou-se que o empacotamento não ocorreu nas melhores condições, revelando muitas fissuras e eflorescências na placa prensada, situação que não foi melhorada com o aumento de humidade e pressão aplicada aquando da compactação da composição 2 (Tabela 3.14).

Com o aumento de Bv, actuando como ligante (composição 3), e com o aumento da temperatura, as eflorescências à superfície das placas diminuíram, no entanto, continuaram a surgir fissuras.

De modo a combater as eflorescências, foi testada a composição 4, sem pós de filtros e fracção 0/3, subprodutos estes com elevado teor em calcite, mantendo as mesmas condições de processamento da composição 1. Observou-se uma acentuada diminuição de eflorescências à superfície, mas as fissuras prevalecem, e aqui, de uma forma mais extensa, como se pode verificar na Tabela 3.14.

Assim sendo, testou-se uma composição com um diâmetro médio de 0,5cm (composição 5), que revelara as melhores propriedades, quando utilizado o processamento por extrusão, como foi verificado anteriormente. Nesta composição, variaram-se as condições de conformação, o teor de humidade variou entre 3,0 – 5,5% e a pressão aplicada entre 200 - 350Kgf/cm². Mais uma vez se verificou a presença de fissuras extensas ao longo das placas prensadas.

Na Tabela 3.14 é possível verificar que, quando se prensaram manualmente placas de menor dimensão, 5×0,5cm (composição 5c - 5,2% humidade e 300Kgf/cm²), os resultados relativamente à presença de eflorescências e de fissuras foram bastante melhores, o que demonstra a possibilidade de valorização destes subprodutos através deste processamento.

Quanto ao efeito textural, verificou-se que a superfície não ficou como se previa inicialmente (aspecto granular/rústico tirando partido das granulometrias dos subprodutos), uma vez que os agregados aquando da prensagem são esmagados, o rearranjo ocorre não só por deslizamento mas essencialmente por esmagamento. Assim, a superfície apresentou-se rugosa mas não com o aspecto “granular” que se pretendia.

Relativamente ao teor de humidade, ficou concluído que, para prensar estes agregados, não se deve ultrapassar 4,5%, visto que para teores superiores, as placas aderem aos moldes da prensa.

Relativamente à temperatura de sinterização, não deve ultrapassar 1050°C, pois acima desta as placas sofrem um “sobrecocimento” e apresentam empenos.

Efectuou-se ainda uma análise relativamente à influência da adição dos subprodutos na plasticidade da composição, verificando-se que esta apresentava um índice de plasticidade de 15%, ou seja, um valor adequado.

Tabela 3.14 - Características visuais e texturais das composições versus temperatura de cozedura.

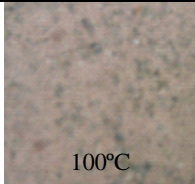
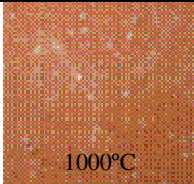
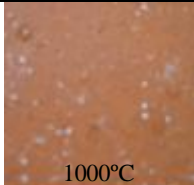




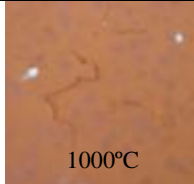



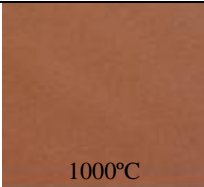
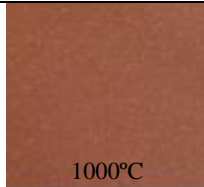
| Composição | Resultados | | | Observações |
|------------|---|---|---|---|
| 1 |  100°C |  1000°C | --- | Muitas Eflorescências. Muitas Fissuras. |
| 2 | “ | “ | --- | “ |
| 3 | “ Superfície mais lisa |  1000°C |  1050°C | Com o aumento da temperatura, as eflorescências são acentuadas. Muitas fissuras. |
| |  1100°C |  1150°C | --- | |
| 4 |  100°C |  1000°C | --- | Eflorescências diminuem bastante. Fissuras extensas. |

Tabela 3.14. - Características visuais e texturais das composições versus temperatura de cozedura (continuação).

| Composição | Resultados | | | Observações | |
|------------|------------|---|---|-------------|--|
| 5 | a |  | --- | --- | As placas apresentam um mau empacotamento – Elevada fragilidade. |
| | b |  | --- | --- | |
| | c |  | | | Superfície lisa. Bom empacotamento. Eflorescências incipientes à superfície . Plasticidade adequada. |
| | d |  |  | --- | Superfície lisa. Eflorescências à superfície sob a forma de eclosões. Plasticidade adequada. |

Devido à finura dos pós e às condições da prensa utilizada (falta de arejamento e aquecimento nos moldes), as amostras processadas revelaram grande fragilidade, pelo que a sua caracterização se tornou inviável. Assim sendo, efectuaram-se novas composições (Tabela 3.15), afim de serem processadas nas instalações do CTCV – Centro Tecnológico de Cerâmica e Vidro, em condições mais ajustadas, como adiante se referirá.

Procedeu-se ainda à cozedura de algumas amostras com o objectivo de averiguar o seu comportamento, nomeadamente a cor e presença de defeitos, sendo também aqui evidente a presença de eflorescências.

Tabela 3.15 - Formulação das novas composições para processamento por prensagem no CTCV.

| Composições | Conformação | Barro vermelho | Rejeitados | Subprodutos | Moagem |
|-------------|-------------|----------------|------------|-------------|--------|
| A | Prensagem | 70% | 30% | --- | <2,0mm |
| B | | 70% | 30% | --- | <0,5mm |
| C | | 70% | --- | 30% | <2,0mm |
| D | | 70% | --- | 30% | <0,5mm |

Foram ensaiadas 4 composições, todas com a mesma percentagem ponderal da mesma matéria prima argilosa (70% de Barro vermelho) e 30% de rejeitados ou subprodutos da fabricação de argila expandida, sujeitos a diferentes condições de moagem e peneiração (<2,0mm e <0,5mm).

Os resultados obtidos foram os constantes das Tabelas 3.16 e 3.17 e das Figuras 3.13-3.15.

Tabela 3.16 - Propriedades cerâmicas, obtidas após secagem, das composições prensadas no CTCV.

| Temperatura de secagem: 110° C | Composições | | | |
|--|-------------|-------|------|------|
| | A | B | C | D |
| Humidade de prensagem (%) | 5,7 | 5,7 | 5,8 | 5,6 |
| Retracção linear verde - seco (%) | -0,12 | -0,15 | 0,13 | 0,11 |
| Resistência mecânica à flexão (kgf/cm ²) | 15 | 16 | 14 | 26 |

Tabela 3.17 - Propriedades cerâmicas, obtidas após cozedura, das composições prensadas no CTCV.

| Temperatura de cozedura (°C) | Parâmetros Tecnológicos | Composições | | | |
|------------------------------|--|-------------|------|--------------------------|---|
| | | A | B | C | D |
| 1075 | Retracção linear seco - cozido (%) | 6,46 | 8,37 | N.D. Muito fissurados | |
| | Resistência mecânica à flexão (kgf/cm ²) | 195 | 324 | | |
| | Absorção de água (%) | 7,9 | 5,2 | | |
| 1100 | Retracção linear seco - cozido (%) | 6,48 | 8,50 | N.D. Muito fissurados | |
| | Resistência mecânica à flexão (kgf/cm ²) | 208 | 339 | | |
| | Absorção de água (%) | 6,3 | 3,7 | | |
| 1125° C | Retracção linear seco - cozido (%) | 4,62 | 5,06 | N.D. Muito fissurados | |
| | Resistência mecânica à flexão (kgf/cm ²) | 205 | 269 | | |
| | Absorção de água (%) | 4,8 | 1,2 | | |

N.D. - Não determinado.

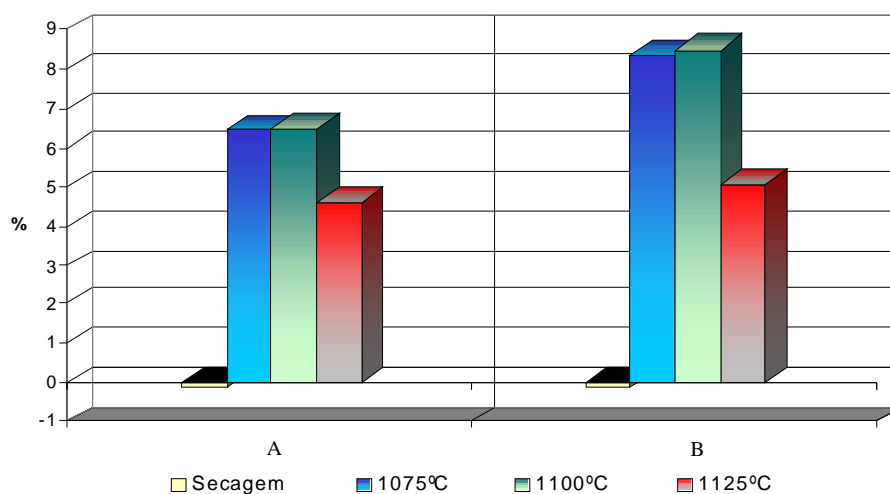


Figura 3.13 - Retracção das composições ensaiadas versus temperatura de cozedura.

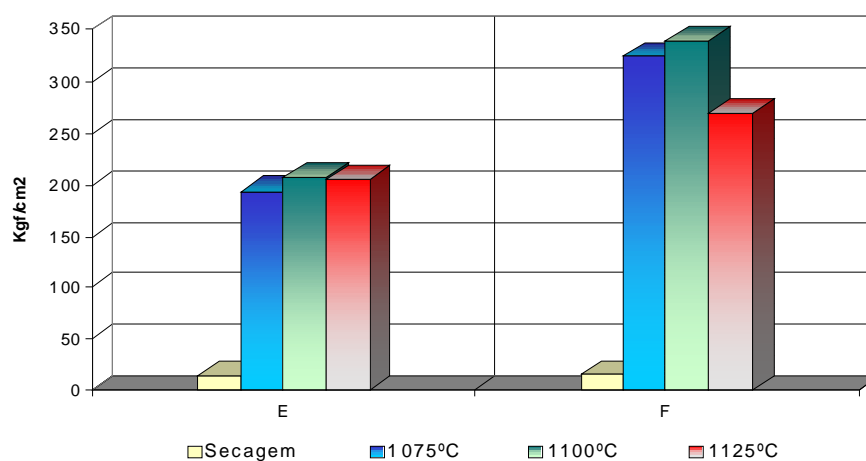


Figura 3.14 - Resistência mecânica à flexão das composições ensaiadas versus temperatura de cozedura.

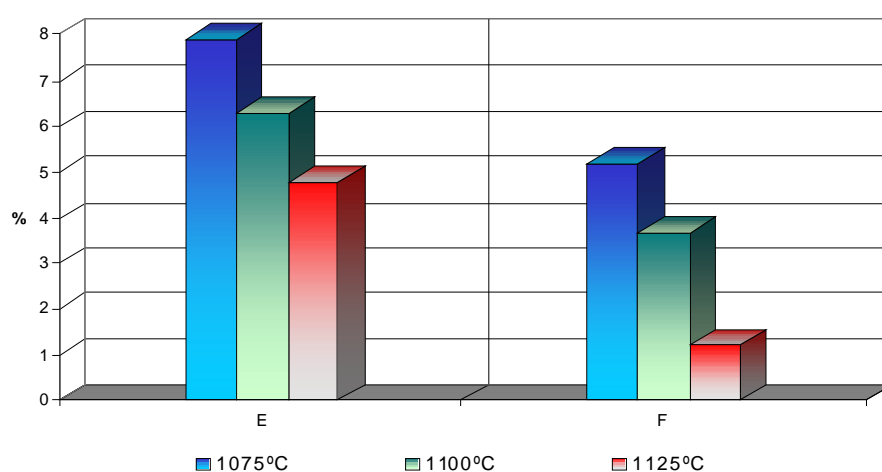


Figura 3.15 - Absorção de água das composições ensaiadas versus temperatura de cozedura

Após a cozedura destas composições, registaram-se as características e defeitos indicados na Tabela 3.18.

Tabela 3.18 - Características de cozedura e manifestação de eflorescências nos provetes prensados no CTCV.

| Amostras | Parâmetros | Temperatura de cozedura (°C) | | |
|----------|----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | | 1075 | 1100 | 1125 |
| A | Cor | Castanha | Castanha | Castanha escura |
| | Coração negro | Ausente | Ausente | Ausente |
| | Textura | Rugosa com fissuras | Rugosa com fissuras | Rugosa com fissuras |
| | Eflorescências | Branças | Negativo mas com eclosões calcárias | Ausente |
| B | Cor | Castanha | Castanha | Castanha escura |
| | Coração negro | Ausente | Ausente | Ausente |
| | Textura | Rugosa | Rugosa | Rugosa |
| | Eflorescências | Branças difusas | Ausente | Ausente |
| C | Cor | Castanha clara | Castanha clara | Castanha |
| | Coração negro | Presente | Ausente | Ausente |
| | Textura | Rugosa com fissuras muito frequentes | Rugosa com fissuras muito frequentes | Rugosa com fissuras muito frequentes |
| | Eflorescências | - | - | - |
| D | Cor | Castanha | Castanha | Castanha escura |
| | Coração negro | Ausente | Ausente | Ausente |
| | Textura | Rugosa com fissuras muito frequentes | Rugosa com fissuras muito frequentes | Rugosa com fissuras muito frequentes |
| | Eflorescências | - | - | - |

As composições C e D, em que se incorporaram todos os subprodutos, revelaram elevada fissuração, pelo que, também aqui, não se procedeu a qualquer caracterização.

Esta fissuração poderá ter sido causada pelos elevados teores em CaO presentes na mistura dos subprodutos, uma vez que a hidratação deste óxido danifica as propriedades mecânicas dos produtos, por expansão tardia após cozedura.

Relativamente a A e B, composições em que se incorporaram apenas os rejeitados, obtiveram-se valores interessantes, sendo a composição B a mais promissora, atingindo valores de resistência mecânica à flexão na ordem dos 300Kgf/cm², retracções lineares totais na ordem dos 5,0 a 8,5% e 1,0 a 5,0% de absorção de água.

Relativamente ao aspecto visual das placas, a composição A revelou algumas fissuras, claramente provocadas pelo tamanho médio das partículas dos subprodutos ($<2,0\text{mm}$) bastante superior ao tamanho médio das partículas de Bv ($<2\mu\text{m}$).

Na composição B, os subprodutos foram incorporados com um tamanho médio $<0,5\text{mm}$, permitindo uma retracção mais controlada, evitando a fissuração e proporcionando melhor desempenho tecnológico.

Relativamente ao aspecto visual, também aqui foi a composição B que revelou os melhores resultados, tais como uma textura rugosa, a quase inexistência de eflorescências e a ausência de coração negro.

Estes resultados demonstraram que estes subprodutos podem ser incorporados, em proporções até 30% em peso, em pasta vermelha, desde que previamente moídos e crivados a $0,5\text{mm}$, podendo ser processados por prensagem seca e sinterizados a cerca de 1100°C .

3.5 Produção de Geopolímeros

Com vista à activação alcalina, o processo consistiu numa fase inicial de preparação do: (a) material a activar e (b) da solução alcalina (activador). A fase sólida foi previamente homogeneizada e passada por um peneiro de malha de 75 μ m, de forma a evitar a ocorrência de grumos ou grãos de maior dimensão cujo efeito na reacção de activação é praticamente nulo.

Quanto ao activador (hidróxido de sódio), foram estudadas algumas composições, em ensaios preliminares, fazendo variar a sua concentração.

Tendo em atenção a cadência da produção destes subprodutos individualmente, prepararam-se algumas composições distintas em que estes foram combinados, procedendo-se em seguida à sua activação.

A caracterização mecânica das amostras foi feita após diversos tempos de cura (1º, 7º, 14º e 28º dia) sempre em condições de temperatura ambiente e pressão atmosférica.

Procedeu-se em seguida à determinação das razões molares entre os principais óxidos (Tabela 3.19), verificando-se que a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se enquadra nos valores pretendidos. Em relação às razões com Na_2O , embora não sejam as mais adequadas, caso seja necessário, poderão ser corrigidas com a adição de carbonato de sódio. A determinação das dosagens correctivas que são necessárias pode ser feita por simples cálculo estequiométrico.

Tabela 3.19 – Razões molares dos componentes e misturas estudadas na reacção de activação alcalina.

| % | Rejeitados | Pó crivagem | Pó aspiração | Fracção 0/3 | Mistura 1 | Mistura 2 |
|---|------------|-------------|--------------|-------------|-----------|-----------|
| $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ | 4,8 | 4,8 | 3,7 | 4,5 | 3,9 | 2,7 |
| $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| $\text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$ | 0,04 | 0,05 | 0,06 | 0,02 | 0,02 | 0,01 |

Ainda em relação à composição química dos materiais, verificaram-se teores de óxido de cálcio elevados, no caso dos pós de aspiração, o que mereceu especial atenção na escolha da concentração do activador. De facto, para que se verifique a formação de compostos do

tipo C-S-H a partir do óxido de cálcio, a concentração do activador alcalino não deve ser muito elevada. [83]

Depois de efectuar alguns ensaios preliminares em pequena escala e adquirir alguma sensibilidade acerca do comportamento dos materiais na reacção de activação alcalina, efectuaram-se algumas composições de mistura dos diferentes resíduos, já com uma concentração e taxa de activador ajustadas, e que se apresentam na Tabela 3.20.

Em paralelo, efectuou-se também uma composição usando como ligante o cimento Portland, de forma a permitir uma comparação entre os resultados obtidos, relativamente ao papel desempenhado pelo ligante.

Tabela 3.20 – Composições estudadas na reacção de activação alcalina.

| Composição | Mistura | Razão A/M* | Activador |
|------------|---------|------------|-------------------|
| C1 | 2 | 0,4 | [NaOH] = 10M |
| C2 | 2 | 0,4 | Cimento = 1/0,9** |
| C3 | 1 | 0,4 | [NaOH] = 10M |
| C4 | 2 | 0,4 | [NaOH] = 5M |
| C5 | 3 | 0,4 | [NaOH] = 5M |

Mistura 1 → resíduos na proporção da cadência na produção

(6,7% rejeitados moídos + 88,8% pó aspiração + 4,5% pó crivagem)

Mistura 2 → 50% Finos (90% pó aspiração + 10% pó crivagem) + 50% Fracção 0/3

Mistura 3 → 25% Finos (90% pó aspiração + 10% pó crivagem) + 75% Fracção 0/3

* Razão entre activador (fase líquida) e ligante (fase sólida)

** Razão de cimento/água

Depois de activar alcalinamente estas composições, procedeu-se à caracterização das mesmas a fim de adaptar as suas potencialidades à aplicação mais adequada.

O carácter amorfo ou muito fracamente cristalino dos geopolímeros torna difícil o uso da técnica de difracção de raios-x, pois não permite a identificação das diferentes fases constituintes. Contudo, a técnica tem alguma utilidade não só na determinação de eventuais impurezas (essas sim, dando picos indicativos de cristalinidade), mas principalmente para confirmar a consumação da reacção de activação alcalina. Analisando os difractogramas

das composições preparadas (Figura 3.16) antes do processo de activação alcalina (C1 inicial e C3 inicial), e depois (C1 geop., C3 geop. e C4 geop.), verificou-se que as fases presentes foram sempre as mesmas, havendo apenas algumas variações de intensidade, os picos das composições geopolimerizadas foram atenuados. Em geral, todas as composições apresentaram um índice de amorfismo entre 20° e 40° (2θ), aproximadamente, o que é característico deste tipo de materiais.

As fases principais foram o quartzo α (SiO_2), muscovite ($\text{K}_2\text{Al}_4[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20}](\text{OH})_4$), grossite (Ca_2), óxido de silício, ferro e sódio ($\text{Na}_{0,9}(\text{Fe}_{0,9}\text{Si}_{0,1})\text{O}_2$) e hercinite ($(\text{Fe}_{0,796}\text{Al}_{0,204})(\text{Al}_{1,796}\text{Fe}_{0,204})\text{O}_4$).

Não surgiram novos picos nos difractogramas das diferentes composições, após activação, o que significa que não se formaram novas fases depois da conclusão do processo reactivo, como era de esperar.

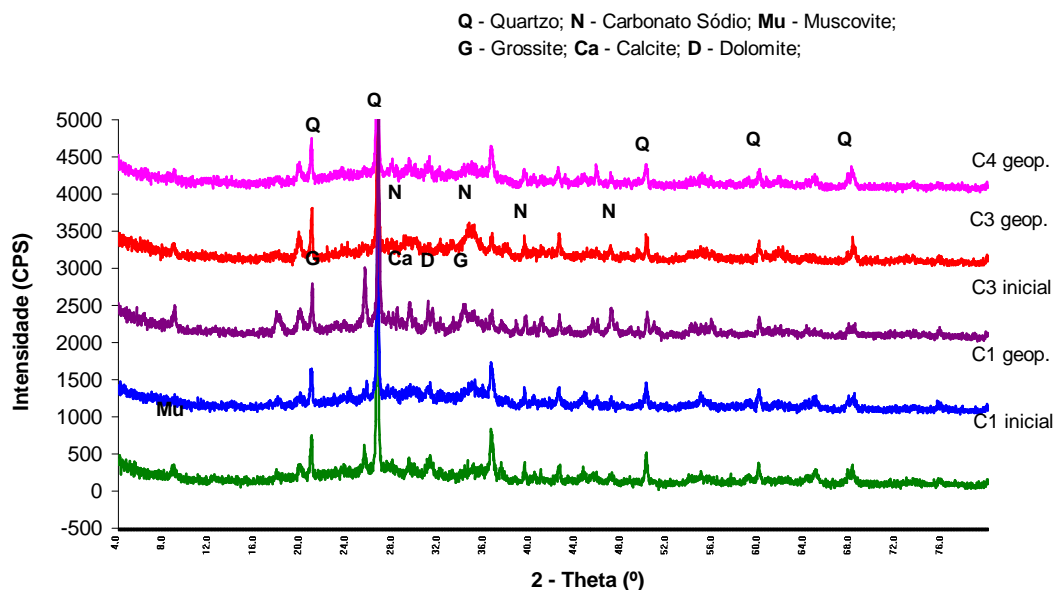


Figura 3.16– DRX das composições estudadas e das respectivas composições depois do processo de geopolimerização.

A microestrutura dos geopolímeros é caracterizada por uma diversidade de morfologias distintas, numa massa predominantemente incaracterística de produtos hidratados (gel de alumino-silicato) [84].

A Figura 3.17 mostra as microfotografias SEM das amostras C1, C2, C3 e C4 depois de “activadas”, com aproximadamente um mês de idade, evidenciando a interface entre a matriz (resíduos finos de $d_{\text{médio}} < 27\mu\text{m}$) e os agregados ($d_{\text{médio}} < 3000\mu\text{m}$).

A morfologia mais evidente nas composições analisadas foi a dos agregados envolvidos pela matriz. Inicialmente observou-se a estrutura da zona constituída apenas por “finos” – C3, verificando-se uma compactação razoavelmente uniforme o que conduziu a um material bastante mais denso relativamente às restantes composições onde existiu a presença de agregados. Estes agregados são bastante porosos, uma vez que são provenientes da produção de agregados leves expandidos, podendo verificar-se a sua estrutura interna nas imagens da Figura 3.17. Foi ainda possível perceber que ocorreu uma boa ligação entre os “finos” e os agregados.

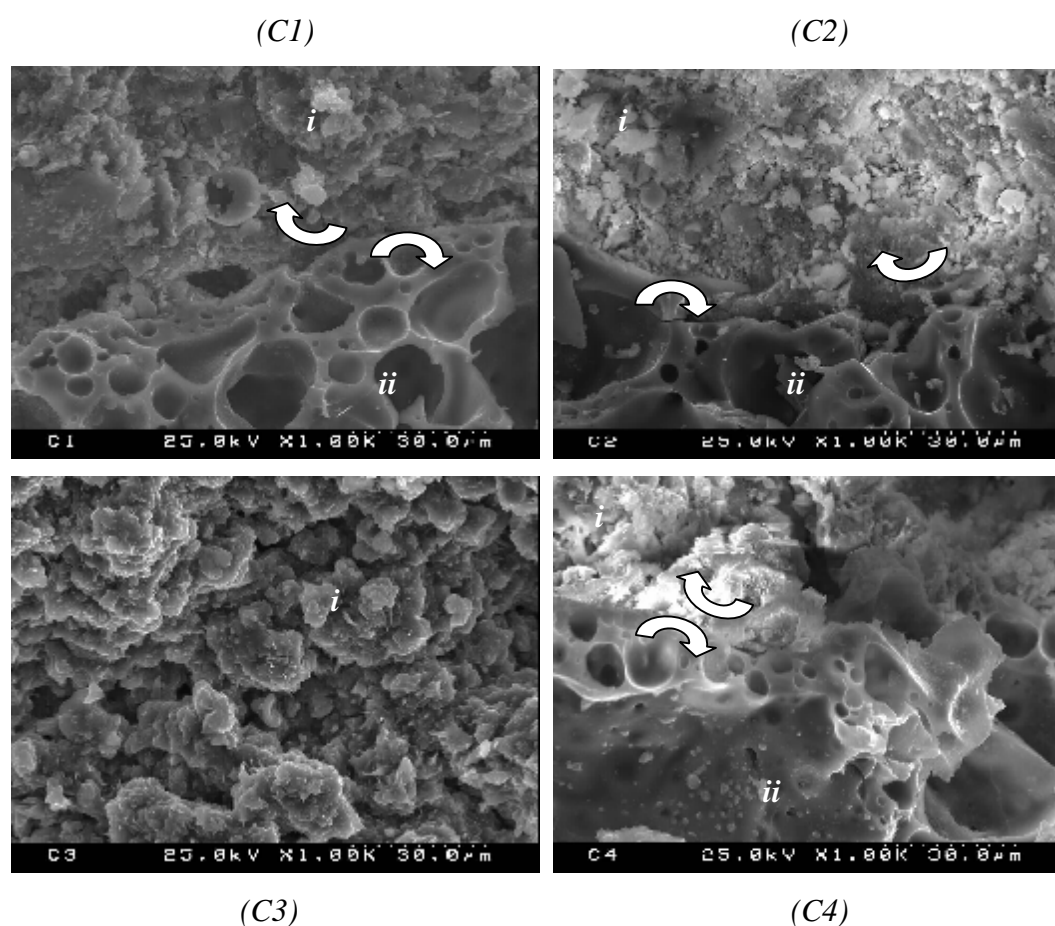


Figura 3.17 – Microfotografias SEM da interface das composições geopolimerizadas – (i) finos (ii) agregados

As Figuras 3.18 e 3.19 apresentam os resultados dos testes de resistência mecânica à compressão e flexão, para diferentes concentrações de NaOH (ativador) e diferentes tempos de cura.

Como seria de esperar, a resistência mecânica à flexão e à compressão dos geopolímeros (C1, C3 e C4) é ligeiramente inferior à da composição cujo ligante é o cimento portland. Contudo, os valores apresentados são interessantes para algumas aplicações. As concentrações do ativador parecem não ter grande influência sobre a resistência mecânica desenvolvida. Todavia, a vantagem que se obtém sobre a trabalhabilidade (tempo aberto) na composição C4 (menor concentração de ativador) é bastante evidente.

Sendo o processo de activação alcalina bastante rápido, quando se baixa a concentração de 10M para 5M, verifica-se que a mistura e homogeneização do material é muito mais fácil de realizar, pelo facto de o activador reagir mais lentamente (menor concentração) aumentando assim o intervalo de trabalhabilidade (efectuou-se um estudo do tempo de presa para diferentes concentrações de activador, nomeadamente, 5, 10 e 15M). Além disso, com a mesma razão activador/material seco, trabalha-se com maior volume de activador, já que todas as proporções são preparadas em massa (g), e assim para a mesma massa de activador, diminuindo a concentração aumenta-se o volume utilizado. Estas observações são confirmadas nas Figuras 3.18 e 3.19, relativamente às composições C1 e C4, nas quais se variou apenas a concentração de activador.

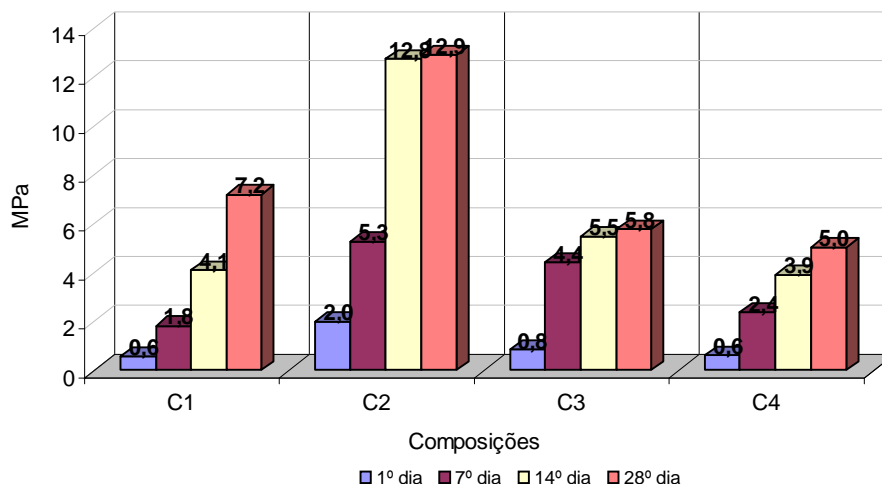


Figura 3.18– Resultados dos ensaios de Resistência à Compressão das composições geopolimerizadas.

Em relação à resistência à compressão, C4 apresentou melhores resultados relativamente a C1 nos períodos de cura mais curtos, sendo semelhantes para períodos mais longos. No ensaio de resistência à tracção, embora próximos, os valores são ligeiramente superiores em C1. É ainda visível que C3 (composição preparada unicamente com finos) apresenta valores inferiores, ainda que a diferença não seja muito significativa, o que poderá ser reflexo do facto de ocorrer fractura de natureza intergranular, enquanto que nas restantes composições ocorre fractura inter e intragranular. Não foi possível realizar ensaios sobre o provete C5 por manifesta fragilidade.

Como era esperado, a resistência mecânica da composição com cimento (C2) é superior à obtida nas composições geopolimerizadas (C1, C3, e C4). Apesar do sistema cimento-água desenvolver uma matriz de resistência superior, a introdução de agregados nas outras composições deve ser considerada. No entanto, os valores de resistência à compressão e à flexão podem ser interessantes para algumas aplicações específicas e podem ser melhorados controlando as condições de cura [78] e/ou as composições [79].

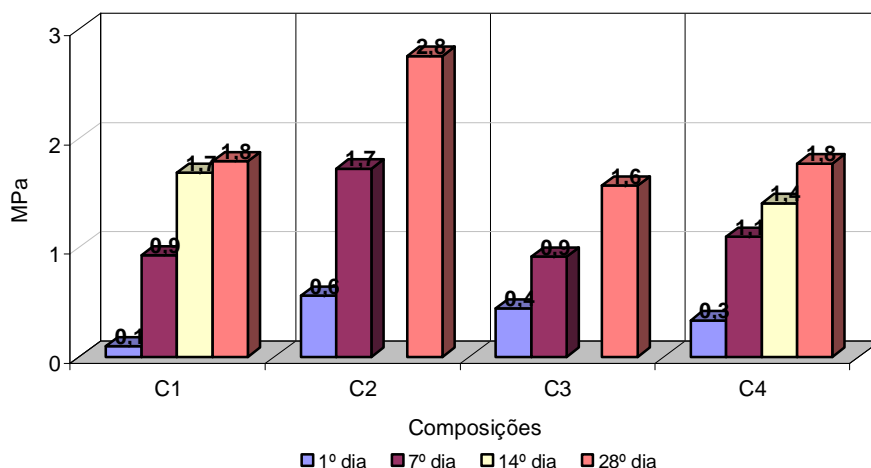


Figura 3.19 – Resultados dos ensaios de Resistência à Flexão das composições geopolimerizadas.

Tendo sido a composição C4 a mais promissora, procedeu-se à caracterização de alguns parâmetros físicos, como se pode ver na Tabela 3.21.

Tabela 3.21 – Resultados de densidade e condutividade térmica (valores médios) da composição geopolimerizada que revelou as melhores propriedades mecânicas – C4.

| Amostra | Densidade (g/cm ³) | Condutividade térmica (W/(m.K)) |
|---------|-----------------------------------|------------------------------------|
| C4 | 1,23 | 0,41 |

Observou-se uma densidade média de 1,23g/cm³ e 0,41W/(m.K) de condutividade térmica. Outros ensaios foram realizados (C5), obtendo-se valores de densidade mais baixos quando se aumentou a proporção de agregados na composição (até 75% de fracção 0/3), apresentando propriedades mecânicas inferiores, como era esperado. No entanto, a condutividade térmica também diminui nessas condições.

Na análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG), verificou-se que o início de perda de massa coincide com uma reacção endotérmica por volta dos 100°C, devido à eliminação de água adsorvida (Figura 3.20).

Através da curva TG, verificou-se que a perda de massa ocorre de forma gradual até aproximadamente 800°C, característica da eliminação de água de constituição, de hidróxidos e matéria orgânica. A partir dos 800°C não se verificam mais alterações.

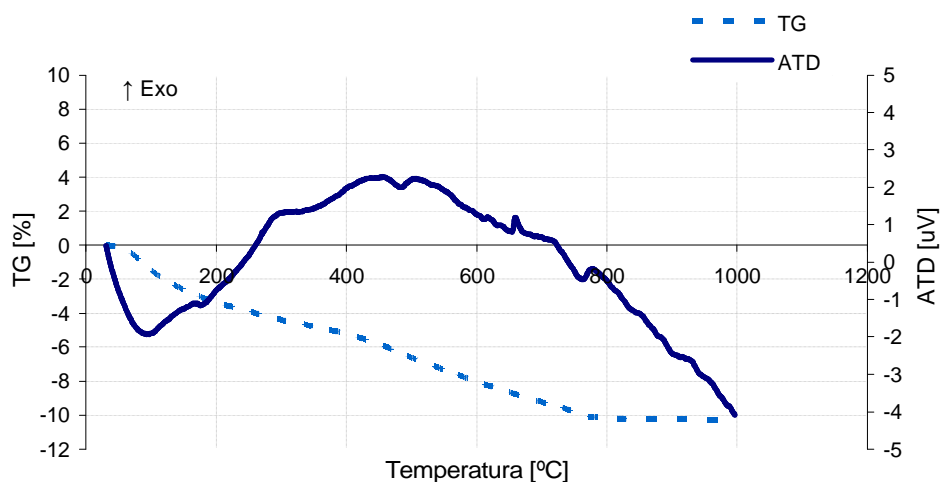


Figura 3.20 – Análise termodiferencial/termogravimétrica da composição C4 após activação.

Os resultados obtidos demonstram que os subprodutos estudados se adequam ao processo de geopolimerização, já que apresentam teores de CaO e K₂O elevados, assim como uma razão SiO₂/Al₂O₃ ajustada. Relativamente à concentração de NaOH, no activador utilizado, é um factor relevante já que interfere na trabalhabilidade durante a formação de geopolímeros. Conclui-se que 5M é a concentração mais adequada para trabalhar estes subprodutos permitindo um equilíbrio entre o intervalo de trabalhabilidade e a resistência final do material.

Relativamente à estrutura do material, os resultados revelaram-se promissores na obtenção de um material isolante do ponto de vista térmico. É possível que também apresente bom comportamento acústico, sendo todavia necessário confirmar esse facto.

Durante a cura, ocorreu a formação de sais à superfície de algumas amostras de geopolímero (Figura 3.21), nomeadamente na composição C3 e C4. Os sais foram recolhidos da superfície destas amostras e analisados por difracção de raios-x (Figura 3.22).



Figura 3.21 - Amostras de geopolímeros das composições C3 e C4 com diferentes concentrações de activador.

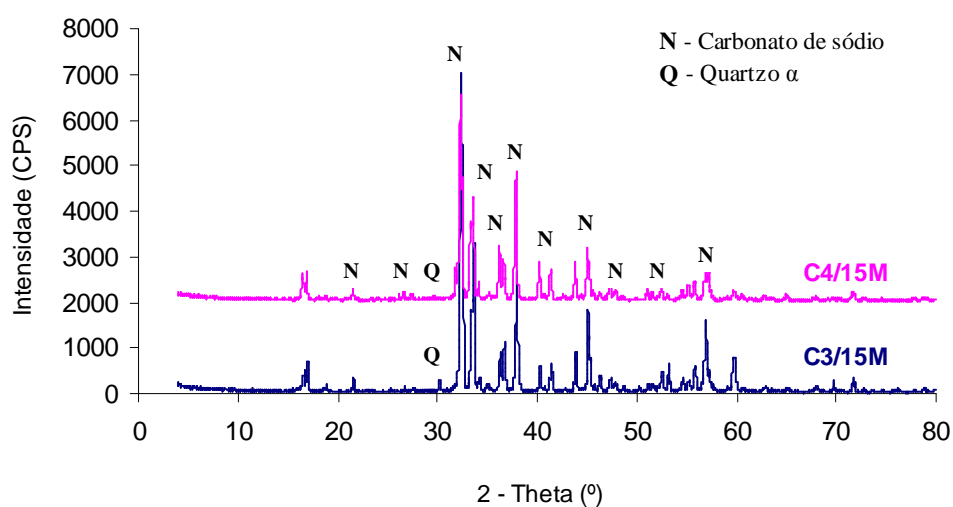


Figura 3.22 - Difractogramas realizados aos sais recolhidos da superfície das amostras de geopolímero, C3 e C4.

Os resultados foram coincidentes em ambas as amostras, detectou-se a presença de vestígios de quartzo- α , típicos destes materiais e carbonato de sódio ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Este problema deve ser resolvido através da selecção de condições de cura particulares, e ainda, alterando a concentração de sódio de modo a prevenir a formação destes carbonatos [85].

4 Conclusões

Este trabalho permitiu obter algumas conclusões relevantes, tais como:

Os subprodutos devem ser incorporados na pasta de barro vermelho, processada por extrusão, apenas por substituição do inerte (areia), uma vez que, a adição à pasta deteriora acentuadamente as propriedades finais.

A percentagem de incorporação poderá ir além de 7% aqui estudados, valor estabelecido de forma a escoar toda a produção e ponderando as percentagens relativas geradas. De facto, quando se formularam pastas com níveis de incorporação superiores (30, 40 e 50%), contendo misturas variáveis de barro vermelho e barro amarelo normalmente usados na pasta padrão, concluiu-se ser de 30% a percentagem de resíduo que permite obter materiais com características tecnológicas (resistência mecânica, retracção linear, absorção de água) compatíveis com a Norma Portuguesa. Com 50% de incorporação comprometem-se os valores de absorção de água e nota-se a formação de eflorescências superficiais, devido à presença de sais de cálcio nos subprodutos.

Os estudos com amostras prensadas confirmaram ser de 30% o limite de incorporação aconselhável, mas restrito a material de granulometria inferior a 0,5mm. As amostras cozidas a 1100°C possuíam características interessantes: 300Kgf/cm² de resistência mecânica à flexão, 5,0 – 8,5% de retracção linear total e 1,0 – 5,0% de absorção de água. As peças têm textura rugosa e quase não denotam a existência de eflorescências ou de coração negro.

A combinação entre pós finos, de aspiração e de crivagem, com agregados grosseiros correspondentes à fracção 0/3mm, nas proporções correspondentes à cadência de produção (6,7% rejeitados moídos + 88,8% pó aspiração + 4,5% pó crivagem) ou pré-doseada (45% pó aspiração + 5% pó crivagem + 50% 0/3), assegura uma mistura com potencial de geopolimerização por activação alcalina, confirmada pela estimativa da razão SiO₂/Al₂O₃, a partir da composição química média dos materiais.

O activador hidróxido de sódio com a concentração de 5M, numa razão de 0,4 relativamente ao material sólido, optimiza o processo de polimerização, em termos de mistura, cura e propriedades das amostras endurecidas. O uso de soluções mais concentradas (10M) não produz amostras com muito superior resistência mecânica e

acarreta dificuldades de mistura. O incremento da velocidade de reacção reduz o intervalo de trabalhabilidade. Aumenta também a propensão para a formação de eflorescências, por migração e deposição de carbonato de sódio à superfície.

Em comparação com argamassas de cimento Portland, a resistência mecânica dos materiais agora processados é bastante inferior, excluindo, por ora, aplicações de natureza estrutural. Contudo, a elevada porosidade das amostras confere potencialidades isolantes térmicas. A durabilidade química e a resistência ao fogo são outras das mais valias documentadas relativamente a este novo tipo de materiais.

Algumas das características podem sofrer optimização mediante ajuste de parâmetros compositionais ou cura controlada das amostras, agora não testada.

5 Referências bibliográficas

- [1] Toffler, A. “A terceira onda”, Editora Record, 22^a ed., 2001.
- [2] Revista expressão Balanço Social 2001, Ano 11, n.º112, <http://www.expressao.com.br>, 2001.
- [3] Costa, M. “Resíduos sólidos; os caminhos para resolver o problema”, Revista Banas Ambiental, São Paulo, n.º6, pp. 14-18, Abril, 2000.
- [4] Ministérios da Economia e do Ambiente “Plano Estratégico dos Resíduos Industriais (Artº 5º do D.L. nº239/97, de 9 de Setembro)”, Lisboa, Março 1999.
- [5] Furtado, M. “Destino limpo para o lixo industrial. Química e Derivados”, São Paulo, n.º387, pp. 10-31, Out. 2000.
- [6] Mendes, M.R. “Desenvolvimento de agregados leves a partir de subprodutos da mineração de carvão e de lodo de estação de tratamento de efluentes de indústria têxtil”, dissertação de Mestrado – Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, pp.99, 1998.
- [7] Oliveira, H.A “Estudo para reaproveitamento do resíduo lama de cal do processo KRAFT de fabricação de celulose e papel em cerâmicas de revestimento”, Dissertação de Mestrado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2000.
- [8] Vicenzi, J. *et al.* “Aproveitamento de um resíduo industrial em uma massa cerâmica para pisos”, In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 43º, revestimentos cerâmicos, 290, Santa Catarina, 1999.
- [9] Neves, G.A *et al.* “Utilização de resíduos da serragem de granitos para confecção de tijolos cerâmicos”, In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 44º, matérias-primas, 006, São Paulo, 2000.
- [10] Silva, N.I.W. *et al.* “Estudo da Aplicação da Argila e Cinzas de Carvão como Matérias-Primas Cerâmicas” In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 43º, revestimentos cerâmicos, 128, Santa Catarina, 1999.
- [11] Xavier, G.C *et al.* “Estudo da adição de resíduos da serragem do mármore à massa de conformação de cerâmica vermelha” In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 45º, revestimentos cerâmicos, 004, Santa Catarina, 2001.

- [12] Moraes, R.M. *et al.* “Propriedades mecânicas de revestimentos cerâmicos contendo adições de resíduos sólidos queimados”, In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 45°, revestimentos cerâmicos, 008, Santa Catarina, 2001.
- [13] Soares, J.M.D *et al.* “Adição de resíduo de couro na massa para produção de cerâmica vermelha”, In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 45°, revestimentos cerâmicos, 26, Santa Catarina, 2001.
- [14] Menezes, R.R. *et al.* “ Utilização de resíduos industriais da produção de agregados na produção de tijolos e telhas”, In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 45°, revestimentos cerâmicos, 020, Santa Catarina, 2001.
- [15] Folgueiras, M.V. “Obtenção de vitrocerâmicos sinterizados a partir da combinação de escórias siderúrgicas e cinzas volantes”, Tese de Doutorado – Programa de Pós graduação em Engenharia mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, pp. 144, 2001.
- [16] Casagrande, M.C. “Efeito da adição de chamote semi-gresificado no comportamento físico e químico da massa cerâmica para pavimento”, Dissertação de Mestrado – Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, pp. 66, 2002.
- [17] Rosa, F.G. “Estudo da viabilidade de obtenção de placas cerâmicas para revestimentos a partir de resíduos sólidos industriais e minerais”, Dissertação de Mestrado – Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, pp. 71, 2002.
- [18] Ferrari, K.R., Ferri, C.F., Silva, L.L., Batista, L.C.Z., Figueiredo Filho, P.M. “Ações para a Diminuição da Geração de Resíduos na Indústria de Revestimentos Cerâmicos e a Reciclagem das “Raspas”. Parte I: Resultados Preliminares”, Cerâmica Industrial, Vol.7, n.º2, 2002.
- [19] Costa, M.G, Ribeiro, M.J., Labrincha, J. “Reutilização *in situ* das Lamas Residuais de uma Indústria Cerâmica”, Cerâmica Industrial, 7 (5), Setembro/Outubro 2002.
- [20] Modesto, C., Bristot, V., Menegali, G., De Brida, M., Mazzucco, M., Mazon, A., Borba, G., Virtuoso, J., Gastaldon, M., Novaes de Oliveira, A.P. “Obtenção e Caracterização de Materiais Cerâmicos a partir de Resíduos Sólidos Industriais”, Cerâmica Industrial, 8 (4), Julho/Agosto 2003.

- [21] Fernandes, P.F., Oliveira, A.P.N., Hotza, D. “Reciclagem do Lodo da Estação de Tratamento de Efluentes de uma Indústria de Revestimentos Cerâmicos. Parte 1: Ensaaios Laboratoriais”, *Cerâmica Industrial*, 8 (2), Março/Abril 2003.
- [22] Moura, W.A., Gonçalves, J.P., Leite, R.S. “Utilização do resíduo de corte de mármore e granito em argamassas de revestimento e confecção de lajotas para piso”, *Sitientibus*, Feira de Santana, n.º26, pp. 49-61, Jan./Jun. 2002.
- [23] Menezes, R.R., Ferreira, H.S., Neves, G.A., Ferreira, H.C. “Uso de rejeitos de granitos como matérias-primas cerâmicas”, *Cerâmica*, 48 (306), Abr/Mai/Jun 2002.
- [24] Alves, W.A., Baldo, J.B. “O Potencial de Utilização de Resíduo Argiloso na Fabricação de Revestimento Cerâmico. Parte I – Caracterização”, *Cerâmica Industrial*, 2 (5/6), Setembro/Dezembro 1997.
- [25] Balaton, V.T., Gonçalves, P.S., Ferrer, L.M. “Incorporação de Resíduos Sólidos Galvânicos em Massas de Cerâmica Vermelha”, *Cerâmica Industrial*, 7 (6), Novembro/Dezembro 2002.
- [26] Gomes, C.F. “Argilas, o que são e para que servem”, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1986.
- [27] Santos, M.E., Salomão, J.R., Farias, R., Costa, E., “Argila expandida como agregado para concreto leve”, Instituto Brasileiro do concreto, São Paulo, Reunião anual de 1986, 14 a 18 de Julho.
- [28] Pinto, S., Rosenbom, K., Machado, L., Correia, A.M.S., Labrincha, J.A., Ferreira, V.M., “Monitoring of exhaust gases from the production of lightweight aggregates containing industrial waste”, *Proceedings of Global Symposium on Recycling, Waste, Treatment and Clean Technology*, Edited by I. Gaballah, et al, Vol. II, pp. 1829-1832, 2004.
- [29] Reed, J.S.; Martin, T.J.; Carlson, W.G. “Mechanics of Extrusion”, *Science of Whitewares*, Published by the American Ceramic Society, pp. 157-168, USA, 1996.
- [30] Blackburn, S.; Lawson, T.A. “Mullite-Alumina Composites by Extrusion”, *J. Am. Sc.*, n. 75, v. 4, pp. 953-57, 1992.
- [31] Fonseca, A.T. “Tecnologia do Processamento Cerâmico”, Universidade Aberta, 2000.
- [32] Blender, W. “Extrusion technology in structural ceramics industry”, *Bricks and Tiles Industry International*, (4), pp. 189-209, 1998.

- [33] Wadhwa, S.S, Srivastava, L.K. “Factors Affecting Performance of Augers for Clay Extrusion and Their Remedial Measures”, *Interceram*, 3, pp. 198-203, 1982.
- [34] Facincani, E. “Tecnologia Ceramica. I Laterezi”, 2^a ed., Faenza Editrice, Faenza, 1992.
- [35] Leusden, C.O.P. “Extrusion”, *Brick and Tile Making*, ed. Willi Bender e Frank Handle Herausgeber, Bauverlag GmbH, Berlim, pp. 215-235, 1982.
- [36] Cordeiro, P. “Moldes de feira, factores de funcionamento, acerto e afinação – Parte I”, *Cerâmicas*, n. 17, pp. 81-84, Set.-Nov., 1993.
- [37] Carty, W.M.; Lee, C. “The Characterization of plasticity”, *Science of Whitewares*, Published by the American Ceramic Society, pp. 89-101, USA, 1996.
- [38] Ribeiro, M.J., Ferreira, A.A.L., Labrincha, J.A. “Aspectos fundamentais sobre a extrusão de massas de cerâmica vermelhas”, *Cerâmica Industrial*, 8 (1) Janeiro/Fevereiro, 2003.
- [39] Facincani, E. “Tecnología Cerámica – Los Ladrillos”, Faenza Editrice Iberica S.L., Castellón, 1993.
- [40] Onada, G.Y.; Hench, L.L. “Ceramic Processing Before Firing”, John Wiley & Sons, New York, 1978.
- [41] J.L. Amorós Albero, A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial – Parte I: O Preenchimento das Cavidades do Molde, *Cerâmica Industrial*, 5 (5) Setembro/Outubro, 2000.
- [42] Reimche, H. “Tools for Isostatic Pressing of Tableware”, *Interceram*, 42, pp. 156-158, 1993.
- [43] Kingery, W.D. “Hydrostatic Pressure”, *Ceramic Fabrication Process*, M.I.T., pp. 70-77, 1958.
- [44] J.L. Amorós Albero, A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial – Parte II: A Compactação, *Cerâmica Industrial*, 5 (6) Novembro/Dezembro, 2000.
- [45] J.L. Amorós Albero, A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial – Parte IV: Extracção da Peça e Resistência Mecânica a Verde, *Cerâmica Industrial*, 6 (2) Março/Abril, 2001.
- [46] Pinto, A.T. “Novos sistemas ligantes obtidos por activação alcalina”, *construção magazine*, n.º 3, 3º trimestre, pp. 22-28, 2002.

- [47] Glukhovsky, V. “Ancient, Modern and Future Cements”, Kiev Civil Engineering Institute, Gosstroizdat Publish, Ucrânia, 1985.
- [48] Krivenko, P. “Alkaline Cements, First International Conference on Alkaline Cements and Concretes”, Kiev, Ucrânia, pp. 11-130, 1994.
- [49] Langton, C.A. and Roy, D.M. “Longevity of Borehole and shaft sealing materials: characterization of ancient cement based building materials”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 26, pp. 543-549, 1984.
- [50] Malinowsky, R. “ Ancient Mortars and Concretes: Aspect of their Durability” in A.R. Hall & N. Smith (ed.) History of Technology, 7th Annual Vol., Mansell, UK, pp. 89-101, 1982.
- [51] Hoss, H., Roy, R. “Beitr. Mineral. U. Petrogr., 7, 1969.
- [52] Tavasci, B. “Cemento”, Italy, 45 (8/9), pp. 3-15, 1948.
- [53] Eitel, W. “Ceramic and Hydraulic Binders”, Silicate Science, Vol.V, Academic Press, New York, pp. 488-510, 1966.
- [54] Leite, M.B. “Avaliação das Propriedades Mecânicas de Concretos Produzidos com Agregados Reciclados de resíduos de Construção e Demolição”, Tese de Doutorado na Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2001.
- [55] Davidovits, J. “Synthesis of new high-temperature Geopolymers”, PACTEC IV, Society of Plastic Engineers, USA, pp. 151-155, 1979.
- [56] Davidovits, J. “Geopolymer II, Processing and Applications”, PACTEC 83, Society of Plastic Engineers, USA, pp. 222-230, 1983.
- [57] Boutterin, C., Davidovits, J. “Low Temperature Geopolymeric Setting of Ceramic”, in: A. Espinal & S.E. Warren (ed.), The Proc. 22nd Symp. On Archaeometry, Univ. of Bradford U.K., pp. 213-217, 1982.
- [58] Davidovits, J. “Le calcaire des pierres des Grandes Pyramides d’Egypte serait un béton géopolimère vieux de 4600 ans”, Revue des Questions Scientifiques, Brussels, 157 (2), pp. 199-225, 1986.
- [59] Davidovits, J. “Geopolymer Chemistry and Properties”, Geopolymer’88, Vol.1, pp. 25-48, 1988.
- [60] Xu, H., Van Deventer, J.S.J. “The geopolymerisation of alumino-silicate minerals”, International Journal of Mineral Processing, 59, pp. 247-266, 2000.

- [61] Xu, H., Van Deventer, J.S.J. "Geopolymerisation of multiple minerals", *Minerals Engineering*, 15, pp. 1131-1139, 2002.
- [62] Madani, A., Aznar, A., Sanz, J. and Serratosa, J.M. "²⁹Si and ²⁷Al NMR study of zeolite formation from alkali-leached kaolinites. Influence of thermal preactivation", *J. Phys. Chem.* 94, 760-765, 1990.
- [63] Palomo, A., Macías, A., Blanco, M.T. and Puertas, F. – "Physical Chemical and Mechanical Characterization of Geopolymers". 9th International Congress on the Chemistry of Cement, pp. 505-511, 1992
- [64] D.C. Comrie, D.C., Patterson, J.H. and Ritcey, D.J, -"Geopolymer Applications in the Mining Industry", preprint 20th Canadian Mineral Processors Annual Operators Conference, Ottawa, Canada, January 1988. See also: Report (unpublished) CANMET Canada, DSS Contract N° 23440-6-9195/01SQ, *Preliminary examination of the potential of geopolymers for use in mine tailings management*, 1987.
- [65] Van Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, J.S.J. "The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers", *Cement and Concrete Research*, 29, pp. 1189-1200, 1999.
- [66] Davidovits, J. et al. "Geopolymeric Concretes for Environmental Protection, *Concrete International*, Vol.12, n.º7, pp. 30-40, 1990.
- [67] Davidovits, J., - "Geopolymeric Reactions in Archaeological Cements and in Modern Blended Cements", *Geopolymer'88*, 1st European Conference on Soft Mineralurgy, Compiègne - France, Vol.1, pp. 93-106, 1988.
- [68] Davidovits, J., and Comrie, D. - "*Long Term Durability of Hazardous Toxic and Nuclear Waste Disposals*", *Geopolymer'88*, 1st European Conference on Soft Mineralurgy, Compiègne - France, Vol.1, pp. 125-134, 1988.
- [69] Van Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, J.S.J. and Lorenzen, L., "*The Potential Use of Geopolymeric Materials to Immobilise Toxic Metals: Part I. Theory and Applications*", *Minerals Engineering*, Vol.10, N°7, pp 659-669, 1997.
- [70] Van Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, J.S.J. and Schwartzman, A., "The Potential Use of Geopolymeric Materials to Immobilise Toxic Metals: Part II. Material and Leaching Characteristics", *Minerals Engineering*, Vol.12, N°1, pp. 75-91, 1999.

- [71] Phair, J.W., Van Deventer, J.S.J., Smith, J.D. “Effect of Al source and alkali activation on Pb and Cu immobilisation in fly-ash based geopolymers”, *Applied Geochemistry*, 19, pp. 423-434, 2004.
- [72] Phair, J.W., Van Deventer, J.S.J “Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers”, *Int. J. Miner. Process.*, 66, pp. 121-143, 2002.
- [73] Pinto, A.T. et al. “Geopolymer Manufacture and Application – Main Problems When Using Concrete Technology”, *Geopolymer Conference*, Melbourne, (submit), 2002.
- [74] Palomo, A., Grutzeck, M.W., Blanco, M.T. “Alkali-activated fly ashes – A cement for the future”, *Cement and Concrete Research*, 29, pp. 1323-1329, 1999.
- [75] Cioffi, R., Maffucci, L., Santoro, L. “Optimization of geopolymer synthesis by calcinations and polycondensation of a kaolinitic residue”, *Resources, Conservation & Recycling*, 40, pp. 27-38, 2003.
- [76] Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. “Characterization of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements”, *Fuel*, 82, pp. 2259-2265, 2003.
- [77] Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. “Alkaline activation of fly ashes. Manufacture of concrete not containing Portland cement”, *Proceedings of International RILEM Conference on the use of recycled materials in buildings and structures*, Barcelona-Spain, p. 863-870, 2004.
- [78] Fernández JA, Palomo A. “Characterization of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements”, *Fuel*, 82, pp. 2259-2265, 2003. Ribeiro, M.J., Ferreira, J.M.,
- [79] Palomo, A., Alonso, S. "Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide-metakaolin solid mixtures", *Cement and Concrete Research*, 31, pp 25-30, 2001.
- [80] Labrincha, J.A. “Plastic Behaviour of Different Ceramic Pastes Processed by Extrusion”, (em publicação)
- [81] Norma Portuguesa NP – 143 - 1969 “Solos. Determinação dos limites de consistência”.
- [82] Norma Portuguesa NP – 80 – 1964 “Tijolos para alvenaria – características e ensaios”.

- [83] Fernandez-Jimenez, A.M., Lachowski, E.E., Palomo, A., Macphee, D.E. “Microstructural characterisation of alkali-activated PFA matrices for waste immobilisation”, *Cement & Concrete Composites*, (in press) 2004.
- [84] Palomo A, Alonso S, Fernandez JA, Sobrados I, Sans J. “Alkaline activation of fly ashes NMR study of the reaction products”, *J Amer Ceram Soc*, 87[6], pp. 1141-1145, 2004.
- [85] Palomo A, Fernandez JA. “Alkaline activation of fly ashes. Manufacture of concretes not containing Portland cement”, *Proceedings of International RILEM Conference on the use of recycled materials in buildings and structures, Barcelona-Spain*, pp. 863-870, 2004.